GUSTAV TAMMANN

# LEHRBUCH DER METALLKUNDE

VIERTE ERWEITERTE AUFLAGE

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

# LEHRBUCH DER METALLKUNDE

## CHEMIE UND PHYSIK DER METALLE UND IHRER LEGIERUNGEN

VON

GUSTAV TAMMANN

GÖTTINGEN

VIERTE
ERWEITERTE AUFLAGE

MIT 385 ABBILDUNGEN IM TEXT

1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

# Inhaltsverzeichnis

### III. Die Dreistoffsysteme

# Einleitung

Unter dem Wort „Legierung" verstand man vor 30—40 Jahren wahrscheinlich etwas dem Glase Analoges, jedenfalls ein inniges Gemenge zweier chemisch verschiedener Stoffe. Über den Aufbau dieser Gemenge gingen die Ansichten weit auseinander, und da präzise Vorstellungen über die Begriffe des isotrop-amorphen und des anisotropen Zustandes und ihrer Beziehungen zueinander fehlten, so ist es schwierig zu ermitteln, welches die landläufigen Ansichten über den Aufbau metallischer Körper waren. Daß manche Metalle und Legierungen ein wenigstens teilweise kristallinisches Gefüge haben, war schon früher beim Auflösen derselben in Säuren aufgefallen. Ob aber diese kristallinischen Gebilde der Legierungen aus den reinen Metallen bestehen, aus denen die Legierung erschmolzen ist, oder ob sie als Verbindungen derselben oder als Mischkristalle aufzufassen sind, und wieviel von der Legierung aus solchen kristallinischen Körpern und wieviel derselben aus einer „magmatischen" Grundsubstanz besteht, darüber gingen die Ansichten sehr auseinander, weil man über keine Methoden verfügte, diese Fragen zu entscheiden.

Erst nachdem sich die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht entwickelt hatte und die Messung hoher Temperaturen leicht und sicher vorgenommen werden konnte, waren die Elemente zur Entscheidung jener Fragen gegeben. Diese betreffen aber nicht nur die Legierungen, sondern alle festen, durch einen Schmelzprozeß gewonnenen Körper, vor allem auch die plutonischen Gesteine und zahllose Kunstprodukte. In dieser Richtung der Chemie neue Wege gewiesen zu haben, ist das Verdienst von Bakhuis Roozeboom.

Die analytische Chemie hatte sich unter den Händen von Berzelius und seinen Nachfolgern so weit entwickelt, daß die Ermittelung der Gesamtzusammensetzung eines Körpers keine wesentlichen Schwierigkeiten bot. Nicht aber konnten die einzelnen kristallinischen Bestandteile der Körper in ihrer Zusammensetzung und Menge erkannt werden.

Der Petrograph und Mineraloge hatte zu diesem Zweck die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe eingeführt und suchte die Trennung der einzelnen Kristallarten behufs ihrer Analyse durch Schlemmen oder Schwebenlassen in schweren Flüssigkeiten zu erzielen. Der präparativ arbeitende Chemiker griff zur Rückstandsanalyse oder suchte die Zusammensetzung der in Hohlräumen seiner Schmelzprodukte zufällig gebildeten kleinen Kristalle zu ermitteln.

Diese zeitraubenden Methoden führten aber nicht immer zum Ziel, besonders die Rückstandsanalyse gab zu vielen Irrtümern Anlaß. An eine systematische Untersuchung des Verhaltens zweier Körper, z. B. zweier Elemente, zueinander war eigentlich nicht zu denken. Auch an Mitteln, die betreffenden Resultate übersichtlich darzustellen, fehlte es.

Erst die Untersuchung der Salzhydrate, die Feststellung ihrer Löslichkeitskurven, ebnete den Weg. Man erarbeitete die ersten Zustandsdiagramme. Diese gaben eine Übersicht über die Gleichgewichtstemperaturen zwischen dem Hydrat und seiner gesättigten Lösung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Man erkannte, daß jedem Hydrat eine bestimmte Löslichkeitskurve entspricht.

Diese Erkenntnis suchte man zur Erforschung des Verhaltens der Metalle zueinander zu verwerten.

Anfangs legte man ein zu großes Gewicht auf die Festlegung der Gleichgewichtskurven, welche die Gleichgewichte einer Kristallart mit einer Reihe von Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung der Schmelze beschreiben. Es stellte sich aber bald heraus, daß die Vorgänge beim Ende der Kristallisation, die in binären Mischungen häufig mit Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Schmelze und zwei Kristallarten abschließt, viel sicherer zu ermitteln sind, und daß sich aus ihnen die wichtigsten Schlüsse über die Zusammensetzung der an diesen Gleichgewichten beteiligten Verbindungen und gesättigten Mischkristalle ziehen lassen.

In dieser Weise entstand die thermische Analyse, welche auf Grund von Abkühlungskurven die Verteilung der Metalle, aus denen eine Legierungsreihe besteht, in ihren Strukturelementen und die Abhängigkeit der Menge und der Natur dieser Strukturelemente von der Gesamtzusammensetzung der Legierungen zu bestimmen lehrte. Die Resultate der thermischen Analyse können durch die mikroskopische Untersuchung der Legierungen kontrolliert werden. Die thermische Analyse beschreibt die Entstehungsgeschichte der

Legierungen, die mikroskopische Analyse stellt den Aufbau der fertigen Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Resultate dieser Untersuchungen faßt das Zustandsdiagramm zusammen. Aus diesem Zustandsdiagramm, dem Temperatur-Konzentrationsdiagramm, können für eine Schmelze beliebiger Zusammensetzung die bei ihrer Abkühlung eintretenden Vorgänge der Kristallisation und eventuelle Reaktionen zwischen den entstandenen Kristallen und ihrer Schmelze oder zwischen den entstandenen Kristallarten in qualitativer und quantitativer Hinsicht abgelesen werden.

Mit Hilfe dieser Methoden konnte dann eine alte Aufgabe der Chemie, die Feststellung des gegenseitigen Verhaltens der chemischen Elemente in binären Mischungen, gefördert werden.

Nachdem so für die Chemie der Legierungen ein sicherer Grund geschaffen war, konnte zur Lösung einer anderen Aufgabe, der Feststellung physikalischer Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, geschritten werden.

Für diese Abhängigkeit ist der Aufbau der Legierungen von grundlegender Bedeutung. Bei binären Legierungen hat man die Legierungsreihen, welche aus zwei Kristallarten bestehen, von denen zu unterscheiden, welche nur eine einzige Kristallart enthalten. In der Regel ändern sich die Eigenschaften von Legierungen mit zwei Kristallarten linear mit der Zusammensetzung und die der Legierungen mit einer Kristallart auf einer Kurve. Man braucht also nur die Eigenschaften einzelner singulärer Legierungen, die nur aus den Kristallen der Metallverbindungen oder den gesättigten Mischkristallen bestehen, zu kennen, um einen Überblick über die Abhängigkeit der Eigenschaften für die ganze Legierungsreihe zu haben.

Den Metallen und ihren Legierungen kommt eine ganz besondere Eigentümlichkeit zu. Bei ihrer Bearbeitung durch Schmieden, Walzen, Recken usw. ändern sich nämlich ihre Eigenschaften infolge der hierdurch hervorgerufenen dauernden Formänderungen. Diese Änderungen sind für verschiedene Eigenschaften sehr verschieden. Sehr erheblich ist die Änderung bei den elastischen Eigenschaften, der Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, weniger erheblich bei der magnetischen Permeabilität ferromagnetischer Körper sowie bei dem elektrischen Leitvermögen und sehr viel kleiner beim Energieinhalt und beim Volumen. Die Formänderung der Metalle ist auf das Gleiten von Teilen ihrer Kristallkörner gegeneinander zurück-

zuführen. Dieses Gleiten geht nach bestimmten kristallographischen Gesetzen vor sich, nur auf bestimmten Ebenen und auf diesen nur in bestimmten Richtungen.

Mit den Gleitwegen nimmt die Reibung zu, und ein Teil der aufgewandten Arbeit bleibt als potentielle Energie in den Werkstücken stecken, weil in den Atomen Veränderungen vor sich gehen, die eine geringe Änderung der Abstände der an der Gleitung beteiligten Netzebenen der Kristallkörner zur Folge haben. Diese Veränderungen ziehen auch Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Werkstückes nach sich.

Parallel mit diesen Veränderungen geht die der Struktur. Zu Beginn der Bearbeitung sind die Körner kristallographisch regellos orientiert, mit wachsendem Reck-, Walz- oder Ziehgrade regelt sich die Orientierung. Durchs Walzen werden die Körner zu langgestreckten Lamellen gleicher Orientierung in die Länge gezogen, durchs Recken oder Ziehen zu gleich orientierten Fasern.

Der Zustand eines kalt bearbeiteten Metalls ist ein instabiler, der sich bei tieferen Temperaturen dauernd erhält. Bei Steigerung der Temperatur tritt eine Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung ein, bei der zuerst die physikalischen und chemischen Eigenschaften sich zu ändern beginnen und die durch die Kaltbearbeitung erhöhte potentielle Energie sich als Wärme entwickelt. Bei weiterer Temperaturerhöhung beginnt auch die Struktur sich zu ändern, indem neue kleine Körner entstehen, welche sich bei weiteren Temperaturerhöhungen vergrößern. Diese Vorgänge vollziehen sich in weiten Temperaturintervallen, welche für die verschiedenen Metalle sehr verschieden sind.

Der Grund der Kornvergrößerung ist darin zu suchen, daß auf der Berührungsfläche zweier beliebig orientierter Kristalle Netzebenen unter beliebigen Winkeln zusammentreffen, wodurch abnorme, unmögliche, molekulare Kraftfelder entstehen, unter deren Einfluß die Moleküle des einen Kristalls dem anderen sich anlagern. Die dadurch bedingte Verschiebung der Korngrenzen wird verzögert und kommt schließlich zum Stillstand durch die Ansammlung von Fremdstoffen, welche in den Gitterverband nicht mit eingehen und in Form dünnster Schichten die Berührung der beiden Kristallkörner aufheben.

Das chemische Verhalten von Legierungsreihen war bis vor kurzem nur von praktischen Gesichtspunkten aus, wie der Einwirkung von Seewasser auf Messing und Bronzen, untersucht

worden. Als man auf Mischkristallreihen, bestehend aus einer aktiven und einer inaktiven Komponente, chemische Agenzien einwirken ließ, ergaben sich scharfe Einwirkungsgrenzen, und diese Grenzen liegen häufig bei Zusammensetzungen der Mischkristalle, die $^2/_8$ und $^4/_8$ Mol der inaktiven Komponente oder 25 und 50 At.-$^0/_0$ entsprechen. Zu den chemischen Eigenschaften in engster Beziehung stehen die elektrochemischen. Die experimentelle Bearbeitung dieses Gebietes führte zu einer Theorie über die Verteilung zweier Atomarten in einem Raumgitter, welche eine Deutung der chemischen Einwirkungsgrenzen von Mischkristallen ermöglichte.

Denkbar sind sehr viele Arten der Verteilung zweier Atomarten für dasselbe Mischungsverhältnis in einem Raumgitter; eine von diesen wird aber die stabilste sein, und gerade diese, welche bei bestmöglicher Durchmischung beider Atomarten der Symmetrie des Gitters entspricht, läßt eine Deutung der chemischen und elektrochemischen Einwirkungsgrenzen von Mischkristallen zu.

Das Gebiet der Metallkunde berührt drei größere Wissensgebiete, die Chemie, die Physik und die Kristallographie. Der chemische Teil der Metallkunde ist mit einem Teil der anorganischen Chemie identisch, ihr physikalischer Teil hat mit mehreren Kapiteln der Physik die innigste Berührung, und der Polymorphismus, der Isomorphismus der Metalle, sowie die Deutung der Änderung der Eigenschaften bei der Bearbeitung metallischer Kristallkonglomerate und ihrer Rekristallisation weisen auf die physikalische Kristallographie.

Eine fruchtbarere Bearbeitung der Metall- und Legierungskunde begann um die Jahrhundertwende, in England durch Roberts-Austen, Heycock und Neville, in Frankreich durch Osmond und Le Chatelier, in Rußland durch Kurnakow und in Deutschland durch Heyn.

Die Anwendung des Röntgenlichtes auf die Untersuchung von Kristallen durch von Laue und Bragg (Vater und Sohn) gab auch der Metallkunde eine wichtige Methode zur Beantwortung ihrer Fragen, die im letzten Jahrzehnt vielfach benutzt wurde.

# I. Die Einstoffsysteme

## A. Der Vorgang der Kristallisation

### 1. Die Struktur eines Metallstückes

Auf der polierten Schnittfläche eines Metallstückchens ist in der Regel eine Struktur nicht zu erkennen, weil der Schleifstaub die in der Oberfläche vorhandenen Rillen und Fugen bedeckt. Erst beim Ätzen tritt die Struktur hervor.

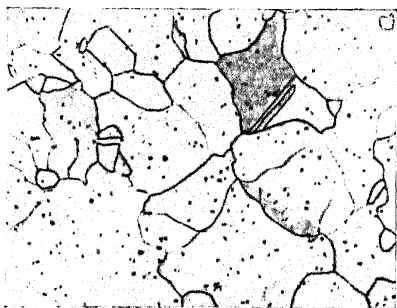



Abb. 1.
Elektrolyteisen. Korngrenzenätzung
(HANEMANN, Atlas metallographicus)

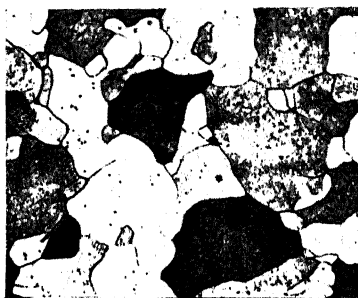



Abb. 2.
Elektrolyteisen. Kornfelderätzung
(HANEMANN, Atlas metallographicus)

Wenn man ein langsam wirkendes Ätzmittel angewandt hat, so erblickt man auf der Schnittebene eine polygonale Zeichnung. Die Umrisse der Polygone bilden ein Maschenwerk wie in Abb. 1, in der die Struktur des geschmolzenen Elektrolyteisens, geätzt mit $1^0/_0$iger alkoholischer Salzsäure, wiedergegeben ist. Die Umrisse der einzelnen Eisenkörner treten als sehr feine Linien hervor. Ihre Schnittflächen sind nur bei einzelnen Körnern stärker angegriffen, dunkler gefärbt. Die schwarzen Pünktchen sind eingeschlossene Schlackenteilchen. Bei der Einwirkung langsam wirkender Ätzmittel treten die Korngrenzen deutlich hervor, daher wird diese Art der Ätzung auch als Korngrenzenätzung bezeichnet.

Schnell wirkende Ätzmittel, wie die Lösungen von Persulfaten, wirken auf verschiedene Kristallebenen der Eisenkörnchen ver-

schieden stark ein und erzeugen auf ihnen kristallographisch orientierte Ätzgrübchen. Daher erscheinen die Körnchen bei schräger Beleuchtung unter dem Mikroskop hell und dunkel wie in Abb. 2. Beim Drehen des Präparats auf dem Drehtisch des Mikroskops werden die dunkler gefärbten Körner hell und die heller gefärbten dunkel. Eine Gruppe der Körner ändert ihre Helligkeit beim Drehen um je 90°, Würfelebenen, eine andere beim Drehen um 180°, Dodekaederebenen, und eine dritte beim Drehen um 120°, Oktaederebenen. Diese Art der Ätzung, bei der die Schliffebenen der Kristallite als solche hervortreten, wird als Kornfelderätzung bezeichnet.

## 2. Die Bildung der körnigen Struktur in einem Gußstück

Wird eine Schmelze abgekühlt, so bilden sich in ihr Kristallisationszentren, von denen aus entweder wohlausgebildete Kristalle oder Kristalle mit abgerundeten Kanten und Ecken oder baumartige Gebilde, Dendrite, oder Sphärolithe in die Schmelze wachsen. Auf die Form dieser Gebilde kommt es auch wenig an, wesentlich ist es, daß sie bei ihrer Vergrößerung aufeinandertreffen. Die Flächen, auf denen das stattfindet, sind dann die Begrenzungsflächen der Körner polyedrischer Gestalt. Abb. 3, ein Schnitt durch die kristallisierende Schmelze, soll die Bildung des Kornes wiedergeben. Um die Kristallisationszentren mögen Würfel in regelloser Orientierung wachsen. Die Schnittebene wird dann die allermeisten Kristalle in Dreiecken schneiden. Die dünnen Linien sind die Schnittlinien der Schnittebene mit den Ebenen der Würfel, die in der Schmelze regellos orientiert schweben. Die Schnitte durch die Flächen, in denen sich die Ebenen der wachsenden Würfel begegnen, sind die dicken Linien, also Schnitte durch die Grenzflächen der polyedrischen Körner. Diese Flächen sind regellos gegen die kristallographischen Achsen der Körner gerichtet, die deshalb nicht als Kristalle, sondern als Kristallite bezeichnet werden.

Abb. 3.
Vorgang der Kornbildung

Die Entstehung dieser Struktur in durchsichtigen Schmelzen kann man auch unmittelbar beobachten. Zwischen zwei Glasplatten befindet sich eine Schicht von soeben geschmolzenem Menthol,

Schmelzpunkt 43°; bei hinreichender Unterkühlung bilden sich Kristallisationszentren, von denen aus die Kristallisation sich verbreitet, bis die Grenzen der einzelnen Kristalle sich treffen in Linien, die ein polygonales Netzwerk bilden.

### Dendrite

Nicht immer wachsen voll ausgebildete Kristalle in der Schmelze, sondern von einem Keim aus schießt in die Schmelze eine Nadel, von der aus unter bestimmten Winkeln Quernadeln und von diesen wieder Quernadeln wachsen. Es entsteht ein baumartiges Gebilde,

Abb. 4.
Gußgefüge des Zinns

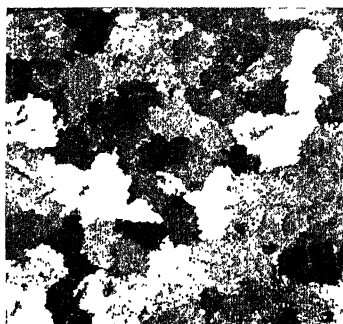



Abb. 5.
Gußgefüge des Aluminiums

ein Dendrit. Diese Nadeln suchen nach den kältesten Stellen der Schmelze, sie umgeben sich mit Schichten, welche auf die Temperatur des Schmelzpunktes erhitzt sind, und treiben dort Sprossen, wo durch Strömungen diese Schichten entfernt werden. Späterhin verdicken sich diese Nadeln, und durch weitere Ansätze wachsen sie zu einer Masse, einem Korn, zusammen, das seiner inneren Struktur nach ein wahrer Kristall ist, denn die Bildung neuer Äste und ihre Verschiebung geht in kristallographisch vorgeschriebener Weise vor sich.

In jedem Kristalliten ist bei der beschriebenen dendritischen Kristallisation ein Dendrit vorhanden, in verschiedenen Körnern sind die Dendrite zueinander verschieden orientiert. In einem chemisch homogenen Metall sind die Dendrite in den Körnern durch Ätzen nicht sichtbar zu machen, da sie aber häufig auf den freien Oberflächen von Gußstücken hervortreten, so ist wohl anzunehmen, daß sie viel häufiger entstehen, als man annimmt. In den Guß-

stücken binärer Mischkristalle können die Dendrite durch Ätzen der Schliffebene sichtbar gemacht werden, weil sie als zuerst gebildete Ausscheidungen reicher an demjenigen Metall sind, durch dessen Zusatz der Schmelzpunkt erhöht wird.

Aus der Form der Grenzlinien der Kristallite kann man sich eine Vorstellung über die der wachsenden Kristalle machen. Fast gerade und glatte Grenzlinien deuten auf das Wachsen von Kristallen, begrenzt von Ebenen oder gekrümmten Flächen, Abb. 4, während stark gezackte auf das Wachsen von Dendriten, Abb. 5, deuten.

## 3. Die Zahl der Kristallisationszentren (Keime), ihre Abhängigkeit von der Unterkühlung

Taucht man ein sehr dünnwandiges Glasröhrchen mit einem leicht schmelzbaren Stoff in ein Bad, dessen Temperatur über der des Schmelzpunktes liegt, und bringt das Röhrchen mit der Schmelze in ein Bad, dessen Temperatur unter der des Schmelzpunktes liegt, so sieht man, daß von einem oder mehreren Punkten der Schmelze aus Nadeln in die unterkühlte Flüssigkeit schießen. Mit wachsender Unterkühlung nimmt die Zahl dieser Punkte deutlich zu und die Zeit, welche bis zum Erscheinen der ersten Nadeln verstreicht, ab. Wenn die Geschwindigkeit, mit der die Nadeln in die Schmelze schießen, nicht zu groß ist, so können sogar Zählungen der Punkte, von denen aus die Kristallisation beginnt, vorgenommen werden. Bei kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit entstehen häufig Gebilde, welche man Sphärolithe nennt, ihre Oberfläche ist kugelähnlich, von einem Punkt aus ihrer Mitte strahlen Nadeln aus, zwischen die sich mit der Entfernung vom Zentrum aus weitere Nadeln einzwängen. Abb. 6 gibt das Gefüge eines solchen Sphärolithen wieder. In der Mitte liegt das Kristallisationszentrum, von dem die Nädelchen nach allen Richtungen gewachsen sind.

Abb. 6. Gefüge eines Sphärolithen

Bei Stoffen, welche sich in den Glaszustand überführen lassen, hat die Zahl dieser Sphärolithe bei einer bestimmten Unterkühlung einen Höchstwert, bei noch größeren Unterkühlungen wird ihre Zahl verschwindend klein. Dieser Fall kommt aber bei den Metallen nicht vor. In einer Metallschmelze wächst die Zahl der Keime mit der Unterkühlung. Auch wenn Metalle sich aus Lösungen bei Temperaturen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte ausscheiden, so scheiden

sie sich immer als Kriställchen aus. Z. B. scheidet sich gelöstes Gold aus heißem Glas in Form ultramikroskopischer Kriställchen aus, und bei der Elektrolyse von Lösungen bei 20⁰ bilden sich immer kristallinische Metallabscheidungen.

Ein Kristallisationszentrum darf man sich als einen Elementarkristall denken, also z. B. als Würfelchen mit Atomen an seinen acht Ecken. Bei seiner Bildung in einer unterkühlten Flüssigkeit darf seine Temperatur durch Abgabe der Kristallisationswärme nicht über die des Schmelzpunktes steigen. Daher kann seine Bildung nur in solchen Atombezirken vor sich gehen, in denen acht Atome vorübergehend ungewöhnlich kleine Energien haben. Da bei geringen Unterkühlungen die Energie eines Bezirkes mit acht Atomen, in dem sich ein Kristallisationszentrum bilden kann, besonders klein sein muß, so sind solche Bezirke in der Schmelze selten, und daher können bei geringen Unterkühlungen nur sehr wenige Kristallisationszentren entstehen. Je größer die Unterkühlung der Schmelze ist, desto geringer ist der Energieunterschied der zur Kristallisation befähigten Bezirke gegen ihre mittlere Energie, desto häufiger werden diese Bezirke und desto größer auch die Zahl der Kristallisationszentren in demselben Volumen und derselben Zeit.

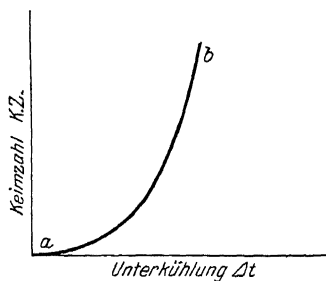



Abb. 7.
Abhängigkeit der Keimzahl von der Unterkühlung

Die Kurve *ab* in Abb. 7 gibt die Abhängigkeit der Keimzahl in einer Minute in einem bestimmten Volumen von der Unterkühlung an. Wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes ist sie sehr gering, praktisch Null, wächst dann zuerst mit der Unterkühlung langsam und bald sehr schnell.

## 4. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) kann in durchsichtigen Schmelzen in Abhängigkeit von der Unterkühlung leicht bestimmt werden. Bringt man in ein U-Rohr die Schmelze eines Stoffes, der sich tief unterkühlen läßt, und impft sie bei einer bestimmten Unterkühlung mit einem Kriställchen desselben Stoffes, so bilden sich in der Schmelze Kristallfäden aus, deren Enden in die Schmelze wachsen und deren Verschiebung in mm/min auf einer Skala leicht bestimmt werden kann.

Mit wachsender Unterkühlung nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit zu, Abb. 8, Kurve *a b*, und erreicht dann einen größten Wert, der für den betreffenden Kristall charakteristisch ist. Wenn dieser Wert kleiner als 4 mm je Minute ist, so wird die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht unabhängig von der Unterkühlung, sondern es bildet sich ein Höchstwert aus, Kurve *c d e*. Bei größeren Unterkühlungen nimmt dann die Kristallisationsgeschwindigkeit wie alle Umwandlungsgeschwindigkeiten mit sinkender Temperatur ab.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wird in dem Unterkühlungsgebiete, in dem sie mit der Unterkühlung, also mit sinkender Temperatur, zunimmt, nur durch den Wärmeabfluß beeinflußt. Sie wird vergrößert, wenn man in die Schmelze einen guten Wärmeleiter, einen Kupferstab einführt.

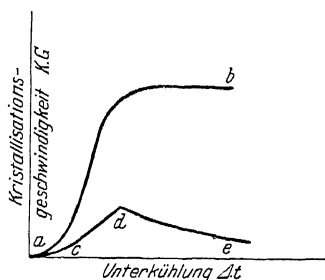



Abb. 8.
Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung

Aber nicht nur die Verschiebungsgeschwindigkeit der Enden der Kristallfäden wird durch den Wärmefluß an ihren Grenzen mit der Schmelze bestimmt, sondern auch die Zahl der Kristallfäden wächst mit zunehmendem Wärmefluß, also mit zunehmender Unterkühlung.

Die Kristallisationswärme $r$ kann, wenn die spezifische Wärme der Kristallfäden $c$ ist, die Temperatur der unterkühlten Schmelze um $\Delta t$ heben, wenn sie momentan frei wird, wobei die ganze Masse kristallisiert.

$$\Delta t =$$

Bei Unterkühlungen, welche kleiner als $\Delta t$ sind, bleibt ein Teil der Schmelze flüssig, und mit abnehmender Unterkühlung nimmt die Zahl der Kristallfäden ab.

Die freiwerdende Kristallisationswärme verzögert die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, und zwar um so stärker, je kleiner die Unterkühlung ist. An den Enden der in die Schmelze schießenden Kristallfäden herrscht die Temperatur des Schmelzpunktes $t_s$. Die Menge der abfließenden Wärme wird bestimmt durch das Temperaturgefälle in der Schmelze an den Enden der Kristallfäden, die von einer erwärmteren Schicht von der Dicke $\delta$ umgeben sind. Wenn die Temperatur der unterkühlten Schmelze $t$ ist, so ist das Tem-

peraturgefälle $\frac{t_s - t}{\delta}$, und diesem proportional ist die Menge der abfließenden Wärme, der ihrerseits wieder die Verschiebung der Enden der Kristallfäden proportional ist. Mit abnehmender Unterkühlung $t_s - t$ muß also die Kristallisationsgeschwindigkeit abnehmen. Da auch $\delta$ sich ändert und zwar mit abnehmender Unterkühlung wächst, so wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht genau proportional der Unterkühlung, sondern schneller an, besonders bei kleineren Unterkühlungen.

Die Bildung gerichteter Kristallfäden ist dem Gießer als Stengelkristallisation bekannt. Der Grund der Bildung von Kristallfäden ist folgender. Gleichwertige kristallographische Ebenen verschieben sich mit gleichen Geschwindigkeiten in die Schmelze, verschiedene mit verschiedenen Geschwindigkeiten, dieser Unterschied nimmt mit der Unterkühlung zu.

Die Bildung von Kristallfäden ist auf die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Kristallebenen zurückzuführen, die Ebene größter Kristallisationsgeschwindigkeit verschiebt sich gegen den Wärmefluß, wobei Flüssigkeitsschichten der Temperatur des Schmelzpunktes durchbrochen werden, an den Längsseiten der Fäden entlang gleiten und wegen ihrer erhöhten Temperatur die Verdickung der Fäden behindern.

### Die Größe der Kristalle in den bei der Abkühlung von Schmelzen erhaltenen Konglomeraten.

Die Zahl der Kristallite kann bei Metallen nach Herstellung eines Schliffes und geeigneter Ätzung bis zum deutlichen Hervortreten der polygonalen Zeichnung durch Abzählung der Polygone (Kristallite), die auf ein bekanntes Stück der Schliffebene entfallen, festgestellt werden. Bezeichnet $n$ die Zahl der Polygone auf der Schliffebene $q$, gemessen in Quadratzentimetern, so ergibt sich die Zahl $N$ der Kristallite in 1 ccm zu: $N = \Big( \; q ,$

Große Unterschiede in der Größe der Polygone deuten darauf, daß die Kernzahl bei der Temperatur, bei der die spontane Kristallisation einsetzt, klein ist; denn bei kleinerer Kernzahl wird die Entfernung der entstandenen Kristallisationszentren voneinander sehr vom Zufall abhängen; wenn gleichzeitig die K.-G. groß ist, so wird das Korn sehr verschieden groß ausfallen. Ist bei kleiner Kernzahl die K.-G. aber auch klein, so wird die Verschiedenheit des Korns

um so mehr vermindert, je kleiner die K.-G. ist, weil durch den kleineren Wert der K.-G. die Zeit für die Entstehung der Kristallisationszentren vergrößert wird; eine Ungleichheit des Korns wird auch jetzt noch deutlich hervortreten können. Ein kleines gleichmäßiges Korn deutet auf große Kernzahl, während die Ungleichmäßigkeit des Korns auf eine kleine Kernzahl weist.

Die Bestimmung von $N$ wird uns wohl eine Vorstellung von der Größe der Kernzahl, aber nicht ihre wirklichen Werte geben; denn $N$ steht nicht in einfacher Beziehung zur Kernzahl. Diese gibt die Zahl der Kristallisationszentren in der Zeit- und Volumeneinheit bei konstanter Temperatur. Während der Kristallisation ändern sich aber beide.

### Die Kernzahl und die K.-G. bestimmen die Unterkühlungsfähigkeit der Phasen.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Stoffes hängt von seiner Masse, seiner Wärmeleitfähigkeit, seiner Gestalt, dem Temperaturgefälle gegen die Umgebung und der Wärmeleitfähigkeit der ihn umgebenden Stoffe ab. Soll ein Stoff möglichst schnell abgekühlt werden, um ihn dadurch in einen unterkühlten Zustand zu bringen, in dem er relativ beständig ist, so muß er offenbar in ein Temperaturgebiet gebracht werden, in dem seine Kernzahl und seine lineare K.-G. bzw. Umwandlungsgeschwindigkeit klein sind. Ob man den Stoff schnell genug in dieses Temperaturgebiet bringen kann, hängt vor allem von der Abkühlungsgeschwindigkeit, dann aber auch von den Werten der K.-G. und der Kernzahl, sowie von bestimmten Beziehungen der Kernzahl zur linearen K.-G. ab.

Wenn nämlich die gegenseitige Lage der Kurve der K.-G. und der Kernzahl-Kurve 1 die in Abb. 9 angedeutete ist, das Maximum der Kernzahl also in das Gebiet der konstanten maximalen K.-G. fällt, dann ist es besonders schwer, die Flüssigkeit als Glas zu erhalten oder, wenn sich die beiden Kurven auf eine reversible Umwandlung beziehen, eine Kristallart unterhalb ihres Umwandlungspunktes zu realisieren, und zwar um so schwerer, je größer die Kernzahl und je größer die K.-G. ist. Dann müßte man zu diesem Zweck besondere Abschreckungsverfahren, etwa Zerstäubung der betreffenden Schmelze in flüssiger Luft, heranziehen.

Wenn aber bei derselben Abhängigkeit der K.-G. von der Temperatur das Maximum der Kernzahl nicht mehr in das Gebiet der maximalen K.-G. fällt (Kurve 2), sondern in das Gebiet sehr kleiner

Werte der K.-G., dann wird es schon viel leichter sein, die betreffende Phase wenigstens zum Teil durch schnelle Abkühlung bei Temperaturen unterhalb der Kurve 2 zu realisieren. Der Unterkühlung günstig werden immer die Fälle sein, bei denen einer der beiden bestimmenden Faktoren, entweder die K.-G. oder die Kernzahl, klein ist; am leichtesten wird die Unterkühlung natürlich dann zu erreichen sein, wenn beide Faktoren klein sind.

Bei den Metallen ist die Unterkühlungsfähigkeit ihrer Schmelzen nicht erheblich, und ihre Kernzahl wächst mit der Unterkühlung sehr stark an. Es gelingt daher nicht, ein flüssiges Metall durch noch so schnelle Abkühlung in den isotropen, glasartigen Zustand überzuführen. Dagegen können eine Reihe von metallischen Kristallarten, besonders Mischkristalle, die nur bei höheren Temperaturen beständig sind, durch Abschrecken auch bei gewöhnlicher Temperatur als instabile Körper dargestellt werden. Durch Erhitzen gehen diese dann leicht in die bei niedrigeren Temperaturen stabilen Formen über. Eine wichtige Rolle spielen hierbei Beimengungen. So kann durch Abschrecken reines $\gamma$-Fe nicht in dieser Form bei gewöhnlicher Temperatur fixiert werden. Nach Zusatz von Kohlenstoff gelingt aber beim Abschrecken die Darstellung einer instabilen Form, die indessen nicht das $\gamma$-Fe ist. Dieses kann man erst nach Zusatz von Mn erhalten. Es handelt sich hier um eine Verkleinerung der Kernzahl und der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit durch Zusätze.

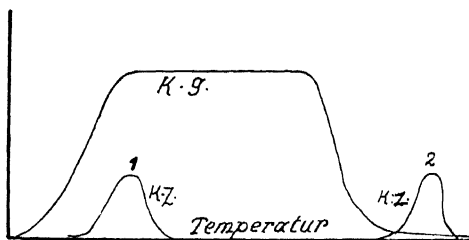



Abb. 9.
Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Keimzahl von der Temperatur

### Beeinflussung der Korngröße

Die Zahl der Kristallite im Gußstück hängt ab:

1. von der Zahl der Kristallisationszentren, die mit der Unterkühlung und der Zeit wächst, und

2. von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, welche ebenfalls mit der Unterkühlung wächst. Die Unterkühlung, welche beide Faktoren beeinflußt, wächst ihrerseits mit der Zeit, dem Wärmeleitvermögen der Schmelze und dem der Gußform.

Wenn die Zahl der Kristallisationszentren groß und die Kristallisationsgeschwindigkeit klein ist, wird das Korn klein, im umgekehrten Fall groß.

Praktisch kommt es darauf an, die Kornzahl für verschiedene Abkühlungsbedingungen des Gusses zu kennen, was durch Zählungen zu ermitteln ist.

## 5. Die Zwischensubstanz zwischen den Kristalliten

Bei der Kristallisation werden alle Beimengungen, die sich in den Kristalliten nicht lösen, an den Grenzen der wachsenden Kristall-

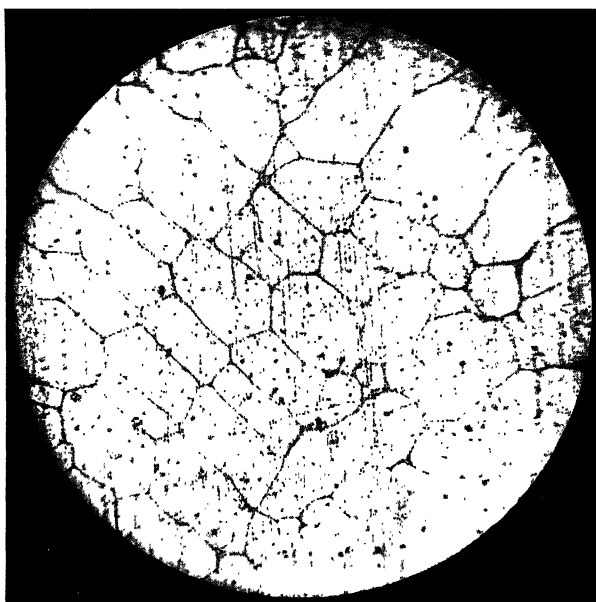



Abb. 10. Geschmolzenes Kupfer, geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$. 50fache Vergrößerung

körner angereichert und schließlich dort angehäuft, wo die wachsenden Körner aufeinandertreffen. Abb. 10 gibt die Struktur eines Kupferstückes, das etwas Kupferoxydul, $Cu_2O$, enthielt. Man sieht deutlich, daß um einzelne Kristallite die Korngrenzen bedeutend breiter sind als an anderen. An diesen Stellen hat sich das $Cu_2O$ angereichert, richtiger ein Eutektikum von Cu und $Cu_2O$ gebildet.

Jedes Metall, auch das sogenannte „purissimum“, enthält noch Beimengungen. Nach Mylius[1]) ist der Gehalt an fremden Bei-

[1]) F. Mylius, Z. anorg. Chem. 74 (1912), 407; vgl. auch Z. Metallk. 14 (1922), 271.

mengungen nur ganz selten bis auf $1 \cdot 10^{-6}$ herunterzudrücken. Da in einem g-Mol eines Metalles $6 \cdot 10^{23}$ Atome vorhanden sind, so beträgt die Zahl der fremden Atome im g-Mol, in etwa 10 cm³, immerhin noch $6 \cdot 10^{17}$. Ein Teil dieser fremden Atome verteilt sich während der Kristallisation in den Kristalliten, das sind besonders die metallischen Beimengungen. Ein anderer Teil: Silicate, Oxyde, Carbide, Phosphide und Sulfide, löst sich in den Kristalliten viel weniger als in der Schmelze und reichert sich daher in den Grenzschichten der Kristallite und in der Schmelze an.

Löst man ein dünnes Metallplättchen (0,1—0,3 mm), ein aus einem Gußstück ausgesägtes dünnes Plättchen, in einem Lösungsmittel, in dem es sich ohne Gasentwicklung auflöst, so bleibt ein zartes Häutchen zurück, welches eine wabige Struktur hat. In jeder Wabe saß vor der Auflösung ein Kristallit. Die zurückgebliebenen Zellwände des Häutchens entsprechen also den Schichten der Zwischensubstanz zwischen den Kristalliten. Bei Beobachtung der Auflösung unter dem Mikroskop kann man die Auflösung der Körner und das Zurückbleiben ihrer Umhüllungen deutlich erkennen.

Abb. 11.
Zwischensubstanz von Cadmium

Cadmium löst sich ohne Gasentwicklung in einer 40%igen Ammoniumnitratlösung schnell auf. Das reinste Cadmium (KAHLBAUM)[1] hinterläßt ein Netzwerk, von dem sich der größte Teil in Salzsäure löst (Oxyde), der Rest löst sich erst in Flußsäure (Silicate) (Abb. 11). Nach einer Sublimation im Vakuum ist das zurückbleibende Häutchen noch zarter geworden, nach einer zweiten Sublimation ist es nicht mehr zusammenhängend, sondern zerfällt in einzelne Fetzen, die in der Lösung herumschwimmen.[1]) Die Menge und Zusammensetzung dieser Zwischensubstanzhäutchen wird sich mit der Art des Lösungsmittels ändern.

[1]) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 275.

Für die Bearbeitung und Wärmebehandlung ist die Zwischensubstanz von Bedeutung. Bei der Rekristallisation bestimmt sie in erster Linie die Korngröße.

## 6. Die Korngrößenschwankungen in Gußstücken

Könnte man die Körner eines Gußstückes voneinander trennen, so könnte man sie in Gruppen nach ihrer Größe ordnen und die Zahl der Kristallite jeder Gruppe in Abhängigkeit von der mittleren Größe jeder Gruppe darstellen. Eine solche Kurve würde die Gestalt der Kurve $aMb$ der Abb. 12 haben.[1])

Aus der Form der Kurve kann beurteilt werden, ob die Kristallisationszentren der Körner einer Zone gleicher Unterkühlung zu derselben Zeit entstanden sind, oder ob ihre Entstehung sich über eine längere Zeit erstreckt hat. Wenn die Kristallisationszentren einer Zone zu derselben Zeit entstehen und von ihnen aus sich Kugelflächen in die Schmelze mit gleicher Geschwindigkeit verschieben, die gegen Schluß der Kristallisation einander berühren, so muß die Häufigkeit der Halbmesser dieser Kugeln in Abhängigkeit von ihrer Länge durch die Kurve $aMb$ bestimmt werden, da die Kristallisationszentren regellos in der Schmelze verteilt sind. Für die Häufigkeit der Kugelgröße oder die der Kristallite in Abhängigkeit von ihrer Größe muß also auch die Kurve $aMb$ gelten. Diese Kurve, die GAUSS-Verteilung, zeichnet sich vor anderen Verteilungskurven durch ihre Symmetrie aus. Eine bestimmte Größe kommt am häufigsten vor, größere oder kleinere sind seltener. Der Häufigkeit jeder kleineren Korngröße entspricht eine größere Korngröße gleicher Häufigkeit, welche sich von der häufigsten um gleiche Beträge unterscheiden.

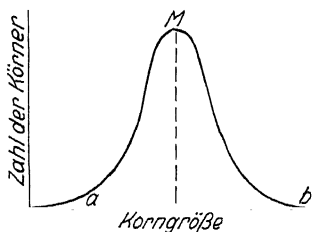



Abb. 12.
Schwankungen der Korngröße

Wenn die Gaussverteilung der Korngröße gefunden wird, so ist daraus zu schließen, daß die Bildung der Kristallisationszentren nur sehr kurze Zeit gedauert hat. Würde sie längere Zeit gedauert haben, so müßte die Zahl der kleineren Körner im Gußstück um so

[1]) Eine solche Trennung ist nur bei der Wirkung eines Lösungsmittels möglich, welches die Zwischensubstanz schneller löst als die Kristallite. A. THIEL berichtete über den Zerfall des Bleis in Körner unter dem Einfluß einer essigsauren Lösung von Nitraten. Ber. 53 (1920) 1052.

größer sein, je länger die Bildung von Kristallisationszentren gedauert hat. Die Verteilungskurve müßte dann die Gestalt einer unsymmetrischen Kurve haben. Daß in Wirklichkeit die Gaussverteilung gefunden wird, hat seinen Grund in der gleichzeitigen Entstehung der Kristallisationszentren in einer Zone gleicher Unterkühlung. Diese ist auch verständlich. Denn nach Bildung der Zentren und dem Einsetzen der Kristallisation steigt die Temperatur in der Schmelze durch Freiwerden der Kristallisationswärme schnell an und gelangt in die Nähe des Schmelzpunktes, wo die Zahl neuer Kristallisationszentren verschwindend klein ist.

Die Zählung der Körner gleicher Größe kann nur auf einer geeignet geätzten Schliffebene ausgeführt werden. Auf der Schliffebene erscheinen aber die Körner bis auf die, welche in ihrem größten Umfange geschnitten sind, verkleinert. Daher ergibt die Kornquerschnittzählung auf der Schliffebene auch nicht die genaue Gaussverteilung, sondern eine etwas andere. Auf die Berechnung dieser Kornquerschnitts-Verteilungskurve soll hier nicht eingegangen werden. Da aber diese unter Voraussetzung der Gaussverteilung für die Korngröße berechnet wurde und sie mit der durch Zählung gefundenen übereinstimmt, so darf man sagen, daß im allgemeinen die Bildung von Kristallisationszentren in den Zonen gleicher Unterkühlung nur sehr kurze Zeit andauert.

Die mittlere Korngröße nimmt mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit stark ab, aber die Schwankungen der Korngröße um ihren Mittelwert sollten unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Gaussverteilung entsprechen.[1])

## 7. Die Stengelkristallisation

Häufig enthalten Gußstücke drei Zonen verschiedenen Gefüges. 1. Die äußerste dünne Schicht besteht aus regellos orientierten Körnern, ihr folgt 2. die Stengelschicht mit einander parallel geordneten langgestreckten Fäden, Stengeln, und 3. im innersten Teil befindet sich wieder ein regellos orientiertes Korn. In Abb. 13 ist die äußerste Schicht undeutlich ausgebildet, ihr folgt die Stengelschicht, und dieser das regellos orientierte Korn der Mitte.

Es kann aber auch vorkommen, daß das ganze Gußstück aus Stengeln besteht, und ebenso kommt der Fall vor, daß die Stengelschicht ganz fehlt.

[1]) Eingehenderes: G. Tammann u. W. Crone, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 289 und E. Scheil, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 259.

In Abb. 14 reichen die Stengel bis in die Mitte des Gußstückes. Das Stück besteht aus vier Prismen, in jedem derselben sind die Stengel einander parallel gerichtet. Beim Walzen kann leicht eine Aufspaltung der Stange in die vier Prismen eintreten. Gerichtete Kristallite sind für plastische Verformungen ungünstig, ein kleines regellos orientiertes Korn ist hierfür erwünscht.

Die Deutung dieser Erscheinungen soll uns im folgenden beschäftigen.

Die Schmelze ist heiß und die Form kalt, aus der Schmelze muß die Wärme abfließen, damit die Kristallisation beginnen kann. In den Schmelzschichten, welche die Formwand berühren, sinkt die Temperatur schnell, es kommt zu

Abb. 13.
Stengelkristallite und regelloses Korn
(nach E. SEIDL)

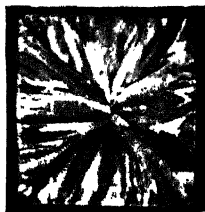



Abb. 14.
Stengelkristallite
(nach NIX u. SCHMID)

einer Unterkühlung und Entstehung regellos orientierter Keime, die zu Körnern auswachsen. Während dieses Vorganges beginnen die Kristallebenen der Körner mit großen Werten der Kristallisationsgeschwindigkeit sich in die Schmelze zu schieben. Wenn der Wärmefluß groß ist bei guter Wärmeleitung der Form, so wird diese Verschiebung schnell vor sich gehen, sonst langsamer.

Denken wir uns eine zylindrische Form mit einer chemisch reinen Schmelze momentan gefüllt, so werden die Stengel bis in die Mitte wachsen, denn da an den Enden der Stengel die Schichten der Schmelze die Temperatur des Schmelzpunktes haben, so kann die Schmelze sich nicht unterkühlen, und daher kann auch eine Keimbildung in Zonen nahe der Mitte nicht stattfinden. Das verschiedene Wärmeleitvermögen der Formen kann in diesem Falle nur zu schnellerer oder langsamerer Längung der Stengel führen.

Anders liegen die Dinge, wenn Beimengungen im Metall vorhanden sind; dann häufen diese sich in der Schmelzschicht an den Enden der Stengel an, dadurch wird in ihr die Temperatur unter die Temperatur, bei der die innere Schmelze mit den Kristallen im Gleichgewicht ist, sinken, und die Unterkühlung der inneren Schichten wird möglich. Wenn sie hinreichend geworden ist, so entstehen in einer Zone an den Enden der Stengel Keime, darauf in der folgenden und so weiter, diese Keime wachsen zu Körnern, womit die Erstarrung beendet ist. An der Grenze zwischen den Enden der Stengel und der körnigen Innenmasse ist also die Unterkühlung so groß geworden (bei verschiedenen Metallen 0,1—5°), daß die Keimbildung einsetzen kann.

Je schneller die Wärmeentziehung aus der Schmelze vor sich geht, desto schneller vollzieht sich die Stengelkristallisation, und desto kürzere Zeit ist für das Absinken der Temperatur der inneren Schmelze bis zur Keimbildung zur Verfügung, daher wird mit wachsendem Wärmefluß die Stengelschicht dicker und kann, auch wenn Beimengungen in der Schmelze vorhanden sind, bis in die Mitte des Gußstückes vorschreiten. Der Wärmefluß wird verlangsamt durch Verminderung der Wärmeleitung der Form, in der Sandform ist die Stengelschicht dünner als in der Metallform und kann sogar verschwinden, ferner durch Vorwärmen der Form und durch Überhitzen der Schmelze, da hierdurch die Form vorgewärmt wird, und daher während der Stengelkristallisation der Wärmefluß kleiner ist, als wenn die Schmelze nicht überhitzt wurde. Bei gutem Leitvermögen wird mit der Masse der Form der Wärmefluß während der Kristallisation vergrößert, die Stengelschicht also verdickt.

Diese Beziehungen der Stengelschicht zu dem Wärmeabfluß aus der Schmelze sind die normalen. Sie können aber recht wesentlich verändert werden, wenn die Keimzahl nicht nur von der Unterkühlung abhängt, sondern auch noch von der Überhitzung der Schmelze, in der Weise, daß mit zunehmender Überhitzung die Zahl der Keime bei gleicher Unterkühlung abnimmt. Sie ändert die Gußstruktur dahin, daß mit wachsender Überhitzung der Schmelze die Dicke der Stengelschicht zunimmt, während sie normalerweise abnimmt. Eine Abnahme der Größe der Graphitblättchen mit wachsender Überhitzung des Gußeisens ist von PIWOWARSKI[1]) und HANEMANN[2]),

[1]) T. PIWOWARSKI, Werkstoffausschußbericht des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Nr. 63. 17. Juni 1925.

[2]) H. HANEMANN, Monatsbl. d. Berl. Bezirksver. deutscher Ingenieure. Nr. 4. 1. April 1926.

eine Abnahme der Keimbildung mit wachsender Überhitzung im Aluminium von SCHEIL[1]) und im Kupfer von SIEBE[2]) gefunden worden. Die Deutung dieser Befunde ist noch unsicher.

Wenn ein Stoff vorsichtig geschmolzen wird, nicht überhitzt wird, so verschwinden in ihm alle Keime, denn ein sehr kleiner Kristall hat einen etwas tieferen Schmelzpunkt als ein großer. Bei den kleinsten Kriställchen (Keimen) mag der Schmelzpunkt etwa $2^0$ unter dem der großen liegen. Und doch kann die Keimzahl bei gleicher Unterkühlung nach stärkerer Überhitzung kleiner sein als nach schwächerer. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß beim Schmelzen nicht alle Moleküle sofort in den isotropen Zustand übergehen, ein kleiner Teil bleibt anisotrop mit kleinerem Energieinhalt und ist daher zur Keimbildung befähigter als die isotrop gewordenen. Je höher und je länger überhitzt wird, um so geringer wird die Zahl dieser Moleküle und mit ihrer Zahl nimmt auch die Zahl der Keime ab.[3])

Die Keimzahl ist aber sehr empfindlich hinsichtlich der Beimengungen; sehr geringe Mengen von Beimengungen können die Keimzahl erheblich erhöhen, aber auch sehr stark verkleinern. Beim Überhitzen einer Schmelze können sich in ihr merkliche Mengen des Tiegelmaterials lösen, und dadurch kann die Keimzahl verringert werden.

Beim Aluminium scheint die Keimzahl in der Tat mit der Überhitzung der Schmelze abzunehmen, da beim Überhitzen des flüssigen Al die Keimzahl in Tiegeln aus verschiedenen Materialien abnahm.[4])

Durch systematische Versuche sollte man zu ermitteln suchen, welche Fremdstoffe die Keimzahl vergrößern, welche sie verkleinern. Die Zusätze, welche die Keimzahl vergrößern, wären von praktischer Bedeutung.

Bei der Kristallisation eutektischer Schmelzen ist die Bildung der Stengelschicht nicht zu erwarten, weil hier die verschiedenen Kristallarten nur bei abnorm langsamer Abkühlung eine merkliche Größe erhalten können, bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit aber klein bleiben.[5])

[1]) E. SCHEIL, Z. Metallk. 21 (1929), 122.
[2]) E. SIEBE u. P. KATTERBACH, Z. Metallk. 19 (1927), 179.
[3]) G. TAMMANN u. P. OTHMER, Z. angew. Chem. 91 (1915), 207.
[4]) G. TAMMANN u. K. RÖTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 388.
[5]) G. TAMMANN u. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 325.

## 8. Die Herstellung von Einkristallen

Bei der Herstellung von Einkristallen darf die Bildung neuer Kerne in der Schmelze nicht vor sich gehen. Leicht schmelzende Stoffe, welche sich unterkühlen lassen, lassen sich in folgender Weise in Einkristalle verwandeln.

Läßt man in engen Röhren bis zu 1,5 mm Durchmesser bei Unterkühlungen von 0,1—0,3° die Kristallisation im vertikal stehenden Rohre von seinem geschlossenen Ende aus vor sich gehen, so erfüllt ein einziger Kristall langsam das Rohr. Der Kristallzylinder hat in seiner ganzen Länge häufig dieselbe Orientierung und enthält nur selten Vakuolen. Dieses Verfahren gibt uns also die Möglichkeit, homogene Kristallzylinder von beliebiger Länge herzustellen. Außerdem sind diese Kristallzylinder nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch besonders homogen, weil Beimengungen um so weniger mit auskristallisieren, um so vollständiger also in der Schmelze verbleiben, je langsamer die Kristallisation sich vollzieht. Man erkennt das vor allem daran, daß in den oberen Teilen des Rohres Farbstoffe, welche die Schmelze leicht färben, sich anreichern, Trübungen durch Ausscheidungen von Wasser und anderen Stoffen entstehen und die K.-G. im obersten Teile des Rohres sich ganz außerordentlich verlangsamt, weil die Gleichgewichtstemperatur der Kristalle und der durch Beimengungen veränderten Schmelze sinkt.[1])

Zur Herstellung metallischer Einkristalle hat man sich folgender Verfahren bedient:

1. Aus der in einem Tiegel befindlichen Schmelze, deren Temperatur nur wenig über der des Schmelzpunktes liegt, wird ein Draht mit gleichbleibender kleiner Geschwindigkeit hochgezogen, vom Ende des Drahtes wächst dann ein Kristall in die Schmelze, der beim Heben des Drahtes an der Oberfläche der Schmelze weiterwächst entsprechend der Geschwindigkeit, mit der der Draht gehoben wird. Zink- und Cadmium-Einkristalldrähte lassen sich nach diesem Verfahren, wenn auch mit stark veränderlichem Querschnitt, so doch in der Länge mehrerer Dezimeter herstellen.[2])

2. Die in einem Rohr eingeschlossene Schmelze wird im Ofen auf eine Temperatur dicht oberhalb des Schmelzpunktes gebracht, das geschlossene Rohrende so weit aus dem Ofen geschoben, daß in dem sich schneller abkühlenden Rohrende die Kristallisation

---

[1]) H. Block, Z. phys. Chem. 78 (1911), 385.

[2]) J. Czochralski, Z. phys. Chem. 92 (1918), 219.

beginnt, dann wird das Rohr langsam weiter gesenkt, damit eine Ebene eines der entstandenen Kristallite sich langsam in der Schmelze verschiebt.

3. Besonders große Einkristalle aus Kupfer und Silber sind von K. W. HAUSSER[1]) hergestellt worden, indem er bei sehr gut regulierten Ofentemperaturen, die den der Schmelzpunkte entsprachen, vom konischen Ende eines zylindrischen Tiegels die Kristallisation einleitete und langsam vorschreiten ließ. Aus diesen zylindrischen Einkristallen wurden dann Kugeln bis zu 5 cm Durchmesser gedreht.

Die Herstellung von metallischen Einkristallen ist besonders für das Studium der plastischen Deformationen im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung von Bedeutung gewesen.

## 9. Ist die körnige Struktur metallischer Baumaterialien ihren Festigkeitseigenschaften besonders günstig?

Beachtet man folgende an Gesteinen gemachte Erfahrungen, so wird man zur Vermutung geführt, daß nicht der körnigen, sondern einer ungeordnet faserigen Struktur bei gleicher chemischer Zusammensetzung die höheren Festigkeitseigenschaften zukommen. Im allgemeinen haben die Gesteine eine körnige Struktur, aber der Nephrit und Jadeit zeichnen sich durch ihre ungeordnet faserige Struktur aus. Gerade ihnen kommen Druck- und Schlagfestigkeiten zu, wie man sie unter den körnigen Gesteinen vergebens sucht.[2]) Auch Gesteine von der Zusammensetzung des Nephrits, (Ca, Mg, Fe) $SiO_3$, oder der des Jadeits, $NaAl(SiO_3)_2$, sind, wenn ihre Struktur eine körnige ist, bezüglich ihrer Festigkeitseigenschaften dem Nephrit und Jadeit weit unterlegen.

In der belebten Natur findet man die ungeordnet faserige Struktur dort, wo es darauf ankommt, mit möglichst geringen Mengen eines festeren Stoffes eine möglichst hohe Festigkeit eines größeren Gebildes zu erzielen. Beispielsweise enthalten die Knochen, die besonders hohen Beanspruchungen ausgesetzt sind, die feste Substanz, das Calciumtripelphosphat, in faserig ungeordneter Weise verteilt im leimgebenden Gewebe. Der Knochen besteht aus Zellen, in denen sich die Ablagerungen des Phosphats finden. Diese Ablagerungen bestehen aus Körnchen, von denen aus fadenförmige, vielfach gekrümmte Gebilde die Zelle bis fast zur benachbarten durchziehen.

---

[1]) K. W. HAUSSER u. P. SCHOLZ, Wiss. Veröff. Siemens Konzern V 3 (1927), 144.

[2]) DOELTER, Handb. d. Mineralchemie. II (1). Dresden 1914. S. 670ff.

Die Korngröße der metallischen Baumaterialien kann durch schnellere Wärmeentziehung der Schmelze während ihrer Kristallisation verkleinert werden, aber hierbei bleibt die Struktur eine körnige. Eine faserig geordnete Struktur kommt dem Schmiedeeisen und anderen kalt gereckten oder gewalzten Materialien zu. Eine faserig ungeordnete Struktur verstehen wir den Metallen nicht zu erteilen, weil wir über keine Mittel verfügen, das Verhältnis der Vektore der K.-G. zu ändern.

# B. Die atomistische Struktur der Metalle

## 1. Die Raumgitter

Wenn eine Schar paralleler Geraden gleicher Abstände $a$ von einer zweiten Schar paralleler Geraden, deren Abstände ebenfalls $a$ sind, senkrecht geschnitten wird, so entsteht die Netzebene eines einfachen kubischen Raumgitters, parallel der Würfelebene. Legt man eine Schar solcher Netzebenen wieder in den Abständen $a$ übereinander in der Art, daß die Schnittpunkte der Geradenscharen aller Netzebenen auf Gerade fallen, die senkrecht zu den Netzebenen stehen, so ist ein einfaches kubisches Raumgitter entstanden. Besetzt man die Schnittpunkte je dreier Geraden dieses Raumgitters mit Atomen, so hat man das Modell der Struktur eines kubischen Kristalls.

Dieses Raumgitter ist aber nicht das einzig mögliche kubische Gitter, es sind noch andere kubische Gitter möglich, vor allem solche, welche durch Ineinanderstellen von zwei oder vier einfachen kubischen Gittern entstehen.

Stellt man zwei einfache kubische Gitter so ineinander, daß die Gitterpunkte des einen in die Mitte der Kuben des andern fallen und die Gittergeraden beider Gitter einander parallel verlaufen, so entsteht das raumzentrierte Gitter, jeder Kubus des einen Gitters enthält in seiner Mitte einen Gitterpunkt des anderen. Während die Elementarzelle eines einfachen kubischen Gitters ein Kubus ist (Abb. 15), dessen 8 Ecken mit je einem Atom besetzt sind, sind in der Elementarzelle des raumzentrierten Gitters 9 Atome vorhanden (Abb. 16).

Ein drittes kubisches Gitter erhält man durch Ineinanderstellen von vier einfachen kubischen Gittern mit gleichen Abständen der Gitterpunkte, dabei müssen die Gitterpunkte des zweiten Gitters in die Mitte der quadratischen Maschen des ersten gebracht werden.

Hierdurch wird aber nur ein Drittel der quadratischen Maschen mit Punkten besetzt; um alle zu besetzen, müssen noch zwei andere einfache Gitter hineingestellt werden (Abb. 17).

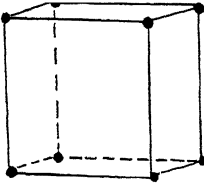



Abb. 15. Einfach kubisches Gitter

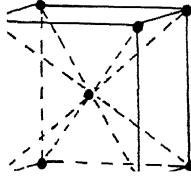



Abb. 16. Kubisch raumzentriertes Gitter

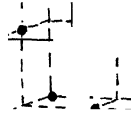



Abb. 17. Kubisch flächenzentriertes Gitter

Zur Bezeichnung der einen Kristall begrenzenden Ebenen hat man die Reziproken der Abschnitte der Ebene auf den Achsen des Kristalls eingeführt. Schneidet eine Ebene die drei Kristallachsen in Punkten, deren Abstände vom Schnittpunkte der drei Kristallachsen sich wie $\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$ verhalten, so ist das Symbol der Ebene (324). Das Symbol einer Würfelebene ist also (100), das einer Oktaederebene (111) und das einer Dodekaederebene (110). Die Beziehungen dieser drei Ebenenarten zueinander erkennt man aus den Abb. 18, 19 u. 20. Die Oktaederebenen stumpfen die Würfelecken ab, die Würfelebenen die des Oktaeders, die Dodekaederebenen die Kanten des Würfels und Oktaeders.

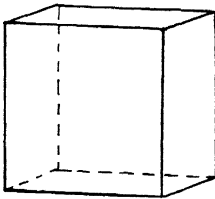



Abb. 18. Würfel

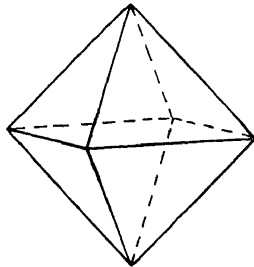



Abb. 19. Oktaeder

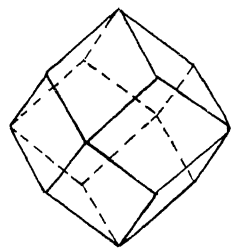



Abb. 20. Rhombendodekaeder

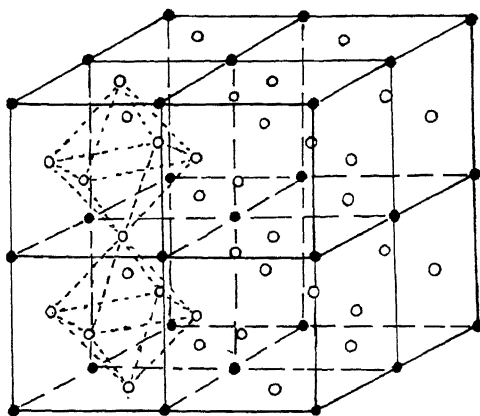
Für die Abstände $d$ zweier paralleler Netzebenen voneinander gilt für kubische Gitter, wenn ($h_1\ h_2\ h_3$) das Symbol der Netzebene ist, und $a$ den Abstand zweier Gitterpunkte auf der Würfelkante bezeichnet,

$$d = \frac{\sim}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$$

Hieraus folgt, daß die Netzebenenabstände um so kleiner werden, je größer die Zahlen der Symbole sind. Die Abstände der Würfelebenen sind $a$, die der Oktaederebenen $\frac{a}{\sqrt{3}}$ und die der Dodekaederebenen $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Am dichtesten mit Atomen besetzt sind die Netzebenen mit den größten Abständen voneinander.

Den vollständigsten Einblick in die Gitteranordnung der Atome gewähren Modelle größerer Gitterbezirke, welche über die der Elementarbereiche hinausgehen, wie Abb. 21. Aus solchen Modellen kann auch die Besetzung verschiedener Netzebenen und die Lage der Netzebenen einer Art zueinander ersehen werden.

Abb. 21.
Kubisch flächenzentriertes Gitter

Wenn zwei oder mehrere Atomarten im Gitter vorhanden sind, so besetzt jede derselben ein oder mehrere Teilgitter des Gesamtgitters. Das einfache kubische Gitter besteht aus zwei ineinander gestellten flächenzentrierten Gittern, deren Gitterpunkte auf den Würfelkanten doppelt so weit voneinander entfernt sind als die Gitterpunkte des einfachen Gitters. Das Gitter des Chlornatriums (Abb. 22) ist ein einfaches kubisches Gitter. Die Natriumionen, die Punkte, besetzen das eine der beiden flächenzentrierten Gitter, die Chlorionen, Kreise, die des anderen. Bei dieser Verteilung der Na- und Cl-Ionen ist gar nicht zu unterscheiden, welches Na- mit welchem Cl-Ion verbunden ist, sie hängen alle miteinander zusammen.

Das Gitter des Diamanten, des grauen Zinns und der Zinkblende besteht aus zwei ineinandergestellten, einander gleichen flächenzentrierten Gittern. Die Punkte des zweiten der beiden Gitter, von denen vier in Abb. 23 sichtbar sind, sind auf den Körperdiagonalen des ersten um $^1/_4$ ihrer Längen gegen die Punkte des ersten verschoben.

Das Gitter des Flußspats, $CaF_2$, gibt Abb. 24 wieder. In das flächenzentrierte Gitter, besetzt mit Ca-Atomen (Kreise), ist ein

einfaches kubisches Gitter so gestellt, daß seine Punkte auf die Körperdiagonalen des ersten fallen. Da das einfache kubische Gitter aus zwei flächenzentrierten besteht, dessen Punkte auf den Würfelkanten doppelt so weit voneinander entfernt sind als die des einfachen kubischen Gitters, so ist die Zahl der F-Ionen doppelt so groß wie die der Ca-Ionen.

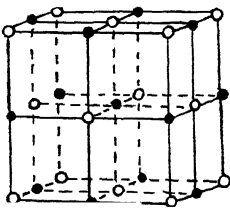



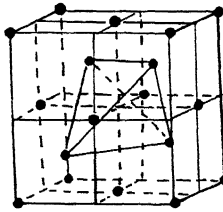
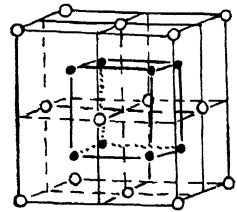
Abb. 22. Chlornatrium — Abb. 23. Diamant — Abb. 24. Flußspat

Das Elementarparallelepiped des einfachen hexagonalen Gitters ist eine sechseckige Säule. Es sind Netzebenen mit sechsseitigen Maschen in gleichen Abständen so übereinandergeschichtet, daß ihre Gitterpunkte auf senkrechte Geraden zu den Netzebenen fallen. Nicht nur die Ecken der sechsseitigen Maschen, sondern auch ihre Mitten sind mit Atomen besetzt.

Abb. 25. Hexagonal dichteste Packung

Mg, Zn und Cd kristallisieren hexagonal, ihre Atome besetzen die Punkte zweier ineinandergestellter, einfach hexagonaler Gitter. Diese beiden Gitter sind so ineinandergestellt, daß die Punkte des einen abwechselnde dreiseitige Prismen des andern zentrieren. Abb. 25.

Es sind zwei dichteste Packungen gleicher Kugeln möglich, die eine ergibt eine Anordnung der Kugeln wie im hexagonalen Gitter, die andere die im kubischen flächenzentrierten Gitter. Legt man auf eine Kugelschicht eine zweite gleicher Kugeln, so daß abwechselnde Vertiefungen zwischen je 3 Kugeln mit den der zweiten Schicht besetzt werden, und wird die dritte Kugelschicht auf die zweite so gelegt, daß die Mittelpunkte ihrer Kugeln über die der Kugeln

## Periodisches System der Elemente

- □ kubisch, flächenzentriert
- ⊡ kubisch, raumzentriert
- ⧄ kubisch, Diamanttyp
- ⬡ hexagonal
- ▯ tetragonal
- △ rhomboedrisch

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li ⊡ | 4 Be ⬡ | 5 B | 6 C ⧄ $d$ ⬡ $g$ | | | | | | | | | | | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na ⊡ | 12 Mg ⬡ | 13 Al □ | 14 Si ⧄ | | | | | | | | | | | 15 P △ ? | 16 S | 17 Cl | 18 Ar □ ? |
| 19 K ⊡ | 20 Ca □ | 21 Sc | 22 Ti ⬡ | 23 V ⊡ | 24 Cr ⊡ | 25 Mn kub.$_{\alpha,\beta}$ ▯$_{\gamma}$ | 26 Fe ⊡$_{\alpha,\delta}$ □$_{\gamma}$ | 27 Co ⬡$_{\alpha}$ □$_{\beta}$ | 28 Ni □ | 29 Cu □ | 30 Zn ⬡ | 31 Ga kub. | 32 Ge ⧄ | 33 As △ | 34 Se ⬡ | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr ⬡ | 41 Nb kub. | 42 Mo ⊡ | 43 Ma | 44 Ru ⬡ | 45 Rh □ | 46 Pd □ | 47 Ag □ | 48 Cd ⬡ | 49 In ▯ | 50 Sn ⧄$_{\alpha}$ ▯$_{\beta}$ | 51 Sb △ | 52 Te ⬡ | 53 J | 54 X |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 58 Ce □$_{\alpha}$ ⬡$_{\beta}$ | 59 Pr | 60 Nd | 61 Il | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tu | 70 Yb | 71 Cp | |
| | | | 72 Hf ⬡ | 73 Ta ⊡ | 74 W ⊡ | 75 Re | 76 Os ⬡ | 77 Ir □ | 78 Pt □ | 79 Au □ | 80 Hg ⬡ | 81 Tl ⬡ | 82 Pb □ | 83 Bi △ | 84 Po | 85 | 86 Em |
| 87 | 88 Ra | 89 Ac | 90 Th □ | 91 Pa | 92 U | | | | | | | | | | | | |

der ersten Schicht zu liegen kommen, so entsteht die hexagonale dichteste Kugelpackung, welche dem Gitter der Abb. 25 entspricht. Legt man aber die dritte Kugelschicht auf die zweite wie die zweite auf die erste, so entsteht die kubische dichteste Kugelpackung, welche dem Aufbau des kubisch flächenzentrierten Gitters auf der Oktaederebene entspricht.

Der Aufbau des hexagonalen Gitters dichtester Kugelpackung bedingt das Achsenverhältnis $c/a = 1{,}633$. Doch treten in der Regel Abweichungen von diesem Verhältnis auf, als wäre das Gitter nicht aus Kugeln, sondern aus einachsigen gedehnten, abgeplatteten Ellipsoiden aufgebaut.

As, Sb und Bi kristallisieren trigonal. Ihre Gitter leiten sich aus dem einfachen kubischen Gitter durch geringe Verschiebungen abwechselnder Gitterpunkte auf den Netzebenen der Würfelebenen in der Richtung der trigonalen Achse ab.

Das Gitter des Indiums entsteht durch Dehnung eines flächenzentrierten kubischen Gitters in der Richtung einer Würfelkante um $6\%$, das des weißen Zinns aus einem kubischen durch Stauchung und Besetzung der Mitten der gestreckten Rechtecke mit Atomen.

Die Atome der Elemente besetzen also nur sechs verschiedene Gitterarten. In vorstehender Tabelle sind die Gitterarten der Elemente nebst den Ordnungszahlen der Elemente angegeben.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Gitterart bei den Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne häufig dieselbe ist. Cu, Ag und Au gehören zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, sie kristallisieren im kubischen flächenzentrierten Gitter, Zn, Cd und Hg kommt das hexagonale Gitter dichtester Kugelpackung zu, das dem Ti und Zr ebenfalls zukommt. Sb und Bi haben ein trigonales Gitter, das wahrscheinlich auch dem As zukommen wird. Die zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehörigen Metalle V, (Nb) und Ta haben das kubische körperzentrierte Gitter, und das kommt auch dem Cr, Mo und W zu. Schließlich haben Ni, Pd und Pt das flächenzentrierte Gitter, das auch dem Co, Rh und Ir zukommt.

Ausnahmen von dieser Regel sind: 1. Das Fe, das sowohl raum- als auch flächenzentriert kristallisiert, während Ru und Os, die zu derselben natürlichen Gruppe in engerem Sinne gehören, die hexagonale dichteste Kugelpackung zukommt. 2. Ge, Sn und Pb. Das graue Sn hat allerdings wie das Ge und Si das Diamantgitter, aber das weiße Sn ist tetragonal und in seinem Aufbau vom flächenzentrierten Pb verschieden.

Der Regel, daß den Metallen derselben natürlichen Gruppe im engeren Sinne derselbe Gittertypus zukommt, entspricht das analoge Verhalten der Metalle einer natürlichen Gruppe zu anderen Metallen; wenn eines der drei Metalle mit einem andern Metalle keine Verbindung bildet, so gilt das auch für die anderen beiden Metalle.

Die Frage nach der Bildung von Mischkristallreihen ist für die Legierungskunde von grundlegender Bedeutung. Hierüber sagt aber die Tabelle nur Folgendes aus. Metalle, welchen verschiedene Gitterarten zukommen, können lückenlose Mischkristallreihen nicht bilden. Die Bedingung für die Bildung lückenloser Mischkristallreihen ist die Gleichheit der Gitterarten ihrer Komponenten Wenn dieser Bedingung genügt ist, so braucht aber die lückenlose Mischbarkeit nicht aufzutreten. Große Mischungslücken werden z. B. beim Cu und Ag sowie beim Zn und Cd gefunden, obwohl die Gitterarten für jedes dieser Metallpaare einander gleich sind. Damit lückenlose Mischkristallreihen auftreten, müssen noch hinreichend große Anziehungskräfte zwischen den beiden Atomarten wirken.

## 2. Die Untersuchung der Kristalle mit Röntgenlicht

Die Raumgitterstruktur der Kristalle war sehr wahrscheinlich geworden, aber man war nicht imstande zu sagen, welches der verschiedenen kubischen Gitter einem bestimmten regulären Kristall zukommt; da hatte M. v. Laue 1912 folgenden außerordentlich fruchtbaren Gedanken. Wenn die Abstände der Gitterpunkte und die Wellenlängen des Röntgenlichtes einander angenähert gleich sind, so muß es bei der Durchstrahlung einer Kristallplatte zu Interferenzen kommen, es müssen in bestimmten Richtungen die Wellenberge der Strahlen sich summieren, in anderen Richtungen die Wellenberge und Wellentäler einander aufheben. Es müßten also auf einer photographischen Platte Flecke entstehen, die je nach der durchstrahlten Richtung des Kristalls in bestimmter Weise angeordnet sind, welche der Anordnung der Atome auf den durchstrahlten Netzebenen entspricht.

Über die Untersuchung der Kristalle im Röntgenlicht gibt es eine Reihe von Monographien.[1]) Hier wird nur so viel darüber mitzuteilen sein, daß man eine Vorstellung vom Wichtigsten erhält.

[1]) P. Ewald, Kristalle u. Röntgenstrahlen. Berlin 1923. — H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik. Leipzig, J. A. Barth 1926. — R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

Durch Röntgenlicht werden die Atome zur Aussendung bestimmter Spektren angeregt. Jede Atomart sendet mehrere Gruppen von Linien, die der kurzwelligen $K$-Serie, der $L$- und der langwelligen $M$-Serie aus. Zu jeder Serie gehören eine Reihe von Linien, zur $K$-Serie etwa 14.

Für die Wellenlänge $\lambda$ analoger Linien einer Serie gilt nach Moseley in Abhängigkeit von der Ordnungszahl $Z$ des Elementes im periodischen System die lineare Beziehung:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a Z .$$ [1]

Die Entstehung von Interferenzen an einer Reihe von Netzebenen eines Kristalls ist am leichtesten einzusehen, wenn man annimmt, daß jede Netzebene einen Teil des auf sie fallenden Strahls reflektiert. In Abb. 26 sind $PO$ und $P'O'$ zwei Strahlen, die von zwei Netzebenen reflektiert werden. Der Wegunterschied beider Strahlen ist gleich dem verdickt gezeichneten Winkel bei $O'$. Ist $d$ der Abstand der Netzebenen, $\vartheta$ der Einfallswinkel gegen die Netzebene, so beträgt der Wegunterschied $2\,d \sin \vartheta$. Damit die beiden reflektierten Strahlen sich verstärken, wenn sie zusammenfallen, ist erforderlich, daß der Wegunterschied ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge $\lambda$ sei:

Abb. 26.
Zur Braggschen Reflexionsformel (nach Ewald)

$$2\,d \sin \vartheta = n\,\lambda .$$

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so tritt Schwächung der reflektierten Strahlen ein. Fallen Strahlen mit kleinem Winkel $\vartheta$ auf eine Kristallebene, so schwächen sie sich, Verstärkung tritt erst ein, wenn für $n = 1$ $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2\,d}$ wird, überschreitet $\sin \vartheta$ diesen Wert, so tritt wieder Schwächung ein, und Verstärkung erst, wenn $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{d}$ wird, diese Verstärkungen wiederholen sich für $n = 3$, 4, 5 usw., also für $\sin \vartheta = \frac{3\,\lambda}{2\,d}, \frac{2\,\lambda}{d}, \frac{5\,\lambda}{2\,d}$ usw.

Diese Bragg'sche Reflexionsbedingung gestattet, für Licht von bestimmter Wellenlänge aus den Werten $\sin \vartheta$ die Abstände bestimmter Netzebenenscharen zu ermitteln.

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. Braunschweig 1924.

Die Anordnung zur Bestimmung der Werte $\sin\vartheta$ der Interferenzstreifen, die von der einer bestimmten Kristallebene parallel verlaufenden Netzebenenschar reflektiert werden, gibt Abb. 27 an. Da der Kristall, *K*, nur bei bestimmten Einfallswinkeln den einfallenden Strahl reflektiert, muß der Kristall gedreht werden, dann fallen auf den Film, *FF'*, Strahlen in den Momenten, in denen der Einfallswinkel des Strahls zur Kristallebene die BRAGG'sche Bedingung erfüllt, auf dem Film entsteht eine Lichtwirkung. Die Antikathode der Röntgenröhre ist je nach der geeigneten Wellenlänge mit einem Blättchen aus Pd, Pt oder einem anderen Metall bedeckt. Die dicke Blende, *Bl*, hat einen schlitzförmigen Spalt.

Abb. 27.
Braggverfahren (nach EWALD)

Aus der BRAGG'schen Reflexionsbedingung folgt: Die von einer Kristallebene auf dem Film notierten Reflexe müssen voneinander gleiche Abstände haben, wenn man sie in Abhängigkeit von den Sinussen der Einfallswinkel aufträgt. Im einfachen kubischen Gitter sind die Abstände der Netzebenen parallel der Würfelebene (100) $a$, parallel der Dodekaederebene (110) $\frac{a}{\sqrt{2}} \quad \frac{a}{2}\sqrt{2}$ und parallel der Oktaederebene (111) $\frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{a}{3}\sqrt{3}$. Daher müssen auch die $\sin\vartheta$ der Reflexe dieser Ebenen mit abnehmenden Abständen zunehmen, wie 1 zu $\sqrt{2}$ zu $\sqrt{3}$. Die Intensitäten der Reflexe verhalten sich erfahrungsgemäß für einen Kristall mit einfachem kubischen Gitter

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| wie | 100 : | 20 : | 7 : | 3 : | 1 |
| für den | 1. | 2. | 3. | 4. u. | 5. Reflex. |

Das Reflexschema dieses Kristalls mit einfachem kubischen Gitter, wie das des KCl, gibt Abb. 28 wieder. Man erkennt, daß dieses Schema den obigen Forderungen genügt.

Abb. 29 gibt das Reflexschema eines Kupferkristalls für die Ebenen (100), (110) und (111). Ein einfaches kubisches Gitter kann das des Kupfers nicht sein, da die Reflexe der (100)- und (110)-

Ebenen bei doppelt so großen $\sin\vartheta$-Werten liegen als beim einfachen, während die $\sin\vartheta$ der Reflexe der (111)-Ebene mit den der einfachen identisch sind. Bei gleichen Abständen $a$ der Gitterpunkte auf den Würfelkanten sind die Abstände der Oktaedernetzebenen im einfach kubischen und im flächenzentrierten dieselben, daher auch die gleichen $\sin\vartheta$-Werte der Reflexe von den Oktaederebenen. Im flächenzentrierten Gitter liegt mitten zwischen einem Netzebenenpaar des einfachen kubischen Gitters noch eine Netzebene gleicher Besetzung, und dasselbe gilt für die Ebenen (110), daher müssen die $\sin\vartheta$ der Reflexe des flächenzentrierten Gitters doppelt so groß sein als die des einfachen kubischen. Da das für den Kupferkristall

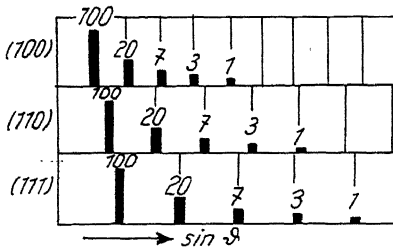



Abb. 28.
Reflexschema für kubisches Gitter
(nach EWALD)

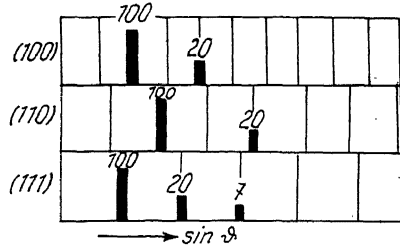



Abb. 29.
Reflexschema für Kupfer
(nach EWALD)

zutrifft, so kommt ihm das flächenzentrierte Gitter zu, in dem die $\sin\vartheta$ der ersten Reflexe der Ebenen (100), (110) und (111) sich verhalten wie $2 : 2\sqrt{2} : \sqrt{3}$.

Die Anwendung des BRAGG'schen Verfahrens ist durch die Schwierigkeit der Beschaffung gut ausgebildeter Kristalle beschränkt, das Verfahren von DEBYE und SCHERRER benutzt pulverförmige Präparate, wodurch für viele pulverförmige, früher als amorph angesprochene Präparate ihre kristalline Struktur erwiesen wurde. Auch dieses Verfahren gründet sich auf die BRAGG'sche Reflexionsbedingung. In einem Zylinder aus kleinen Kristalliten oder Kristallpulvern sind die Kristallteilchen regellos orientiert, daher sind die Netzebenen eines Teiles derselben zum einfallenden Strahl so gerichtet, daß sie der Reflexionsbedingung entsprechen. Es entstehen auf dem photographischen Film, der den Zylinder aus dem Kristallpulver umgibt, Ringe und Streifen, welche den Reflexen vieler Netzebenenscharen entsprechen. Bei Identitätsprüfungen verschiedener Präparate brauchen die Reflexe auf den verschiedenen Filmen nur verglichen zu werden. Zur Strukturbestimmung werden

die Reflexe nach ihren sin $\vartheta$ geordnet, um die Linien gleicher sin $\vartheta$-Differenzen, die einer Netzebenenschar zukommen, zu erkennen. Nachdem so die Serien der Reflexe einer Gruppe erkannt sind, werden die Liniengruppen den Netzebenenscharen zugeordnet, wobei sich die Abstände ergeben, aus denen dann die Art des Gitters erraten wird. Bei der Untersuchung regulär kristallisierender Stoffe gelangt man immer zu einem bestimmten der möglichen Gitter, bei nichtregulären kann aber die Lösung des Rätsels mehrdeutig werden. Abb. 30 gibt das Interferenzspektrum eines feinkörnigen Cu-Drahtes bei Durchstrahlung mit der Cu–K$\alpha$-Strahlung wieder. Den Linien sind zugeschrieben die Indices der Netzebenen, von denen sie stammen.

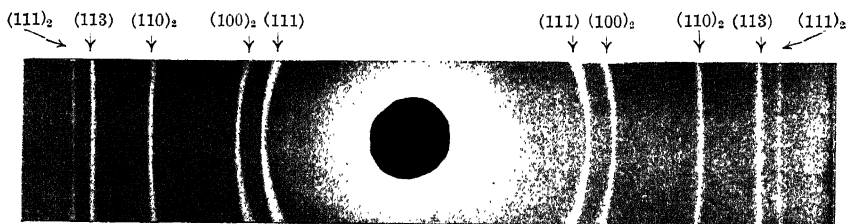



Abb. 30.
DEBYE-SCHERRER-Film an Cu (aus SAUERWALD, Lehrbuch der Metallkunde)

Die Reflexe erster Ordnung $n = 1$ an den Würfel- und Dodekaederebenen (100) und (110) werden beim flächenzentrierten Gitter ausgelöscht, es erscheinen aber die der Oktaederebenen (111) und die der Ebenen $(100)_2$ und $(110)_2$ zweiter Ordnung ($n = 2$).

# C. Die physikalischen Eigenschaften bei Zustandsänderungen

Um einen weiten, möglichst umfassenden Überblick über die Abhängigkeit der Eigenschaften eines chemisch homogenen Stoffes von der Temperatur, $T$, und dem Druck, $p$, zu erhalten, denken wir uns auf der $p, T$-Ebene Senkrechte errichtet, deren Längen proportional sind bestimmten Eigenschaften des Stoffes. Legt man durch die Endpunkte dieser Senkrechten eine Fläche, so gibt uns diese ein vollständiges Bild der Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Temperatur und dem Druck. Auf diesen Eigenschaftsflächen finden sich bei einem Teil der Eigenschaften Diskontinuitäten, bei anderen Eigenschaften nur Schnittlinien. Konstruiert man für einen

bestimmten Stoff alle Eigenschaftsflächen über derselben $p, T$-Ebene und projiziert ihre Diskontinuitäten und Schnittlinien senkrecht auf diese $p$, $T$-Ebene, so entstehen auf der $p$, $T$-Ebene Kurven, und zwar ergibt die Projektion jeder Eigenschaftsfläche dieselben Kurven. Es fallen also die Projektionen der Diskontinuitäten oder Schnittlinien aller Eigenschaftsflächen aufeinander; es entstehen auf der $p, T$-Ebene dieselben Kurven, gleichgültig welche Eigenschaftsfläche zur Projektion herangezogen wird. Diese $p, T$-Kurven haben offenbar eine besondere Bedeutung sowohl betreffs der Eigenschaftsänderungen als auch in anderer Hinsicht. Da in ihren Punkten die Gesetze für die Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck oder in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur sich plötzlich ändern, so müssen im Aufbau des Stoffes selbst sich ganz besondere Vorgänge vollziehen, wenn Druck und Temperatur so geändert werden, daß eine solche $p, T$-Kurve überschritten wird. Die Erfahrung lehrt ferner, daß der Stoff in den Punkten der $p, T$-Kurven seine physikalische Homogenität verliert, daß er in zwei Teile zerfällt, die sich von selbst voneinander trennen. Diese beiden Teile, die beiden Phasen, sind in allen Punkten derselben $p, T$-Kurve miteinander im Gleichgewicht.

Das Heterogenwerden und das Auftreten von Diskontinuitäten oder Kanten auf den Eigenschaftsflächen bedingen sich gegenseitig. Atomistisch werden diese Erscheinungen dahin gedeutet, daß die Molekularverteilung im Raume bei den verschiedenen Phasen eine verschiedene ist. Solange der Stoff homogen ist, ändern sich seine Eigenschaften und ihre Differentialquotienten nach $p$ und $T$ kontinuierlich, weil die atomistische Struktur sich kontinuierlich ändert. Wenn diese sich aber diskontinuierlich ändert, so ändern sich auch die Eigenschaften selbst oder wenigstens ihre Differentialquotienten nach $p$ und $T$ diskontinuierlich.

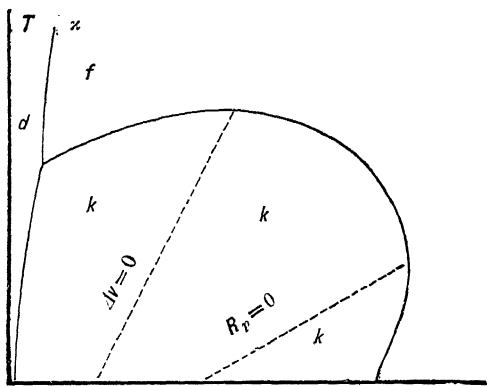
## 1. Das Zustandsdiagramm[1]

Die Gleichgewichtskurven der $p, T$-Ebene stellt Abb. 31 für einen idealisierten Stoff dar. Die Gleichgewichtskurven trennen die Zustandsfelder des Dampfes, $d$, der Flüssigkeit, $f$, und des Kristallzustandes, $k$, voneinander. Man sieht, daß die Zustandsfelder des Dampfes und der Flüssigkeit nur teilweise voneinander getrennt sind, und daß man offenbar den Druck und die Temperatur eines

[1]) G. TAMMANN, Aggregatzustände. Leipzig, L. Voss 1923.

Stoffes im Dampfzustande so ändern kann, daß auf diesem Wege die Dampfdruckkurve nicht überschritten wird und er dabei doch in das Flüssigkeitsfeld gelangt; denn oberhalb des kritischen Punktes $\varkappa$ hängen die Felder $d$ und $f$ zusammen. Man kann also Dampf in Flüssigkeit verwandeln und umgekehrt, ohne daß eine diskontinuierliche Änderung irgendeiner Eigenschaft und dementsprechend ein Heterogenwerden zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Molekularanordnung im Dampf und in der Flüssigkeit im wesentlichen die gleiche, die absoluter Unordnung ist, und daß nur die Abstände der Moleküle im Dampf und in der Flüssigkeit voneinander verschieden sind. Im kritischen Punkt $\varkappa$ werden dieselben einander gleich, und die Differenz im Energieinhalte des Dampfes und der Flüssigkeit verschwindet, da beide wegen ihrer Molekularstruktur identisch sind.

Abb. 31.
$p$, $T$-Diagramm

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Schmelzen bzw. Kristallisieren. Wenn im Kristall die Atome in Raumgittern geordnet sind — und diese Anordnung war schon deshalb so außerordentlich wahrscheinlich, weil ein Teil der Kristalleigenschaften von der Richtung im Kristall abhängt und weil aus dieser Anordnung das Gesetz der rationalen Indices für die Begrenzungsebenen der Kristalle folgt —, so kann es natürlich keinen Weg geben, auf dem man ohne diskontinuierliche Änderung wenigstens eines Teiles der Eigenschaften den Kristall schmelzen könnte; denn von der Raumgitteranordnung zur absoluten Unordnung der Moleküle existiert offenbar ein Sprung in der Molekularanordnung. Deshalb muß das Zustandsfeld des Kristallzustandes von den Feldern der isotropen Zustände, des Dampfes und der Flüssigkeit, abgegrenzt sein. Da mit steigender Temperatur die kinetische Energie der Moleküle und Atome zunimmt, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Gleichgewichtskurve, die Schmelzkurve, zu sehr hohen Temperaturen ansteigt, da sonst die das Raumgitter zusammenhaltenden Kräfte sehr wachsen

müßten. Es ist wahrscheinlich, daß die Schmelzkurven entweder bei wachsendem Druck asymptotisch einer maximalen Temperatur sich nähern oder bei endlichen Drucken bis zu einer maximalen Schmelztemperatur steigen und dann bei höheren Drucken fallen.

Eine eingehendere theoretische Untersuchung[1]) ergab, daß, wenn die Volumendifferenz $\Delta v$ für einen Kristall und seine Schmelze bei einem endlichen Druck durch den Nullwert geht, es bei ein und derselben Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke geben muß. Wenn also diese Bedingung zutrifft, so muß die Schmelzkurve ein Maximum haben. In diesem Maximum ist $\Delta v = 0$, hier tritt also beim Schmelzen keine diskontinuierliche Volumenänderung auf, während in allen anderen Punkten der Schmelzkurve das Volumen beim Schmelzen sich diskontinuierlich ändert. Unterhalb des Druckes des maximalen Schmelzpunktes nimmt das Volumen beim Schmelzen diskontinuierlich zu, oberhalb dieses Druckes nimmt es diskontinuierlich ab.

Die Volumendifferenz $\Delta v$ geht aber nicht nur in einem Punkte der Schmelzkurve durch den Nullwert, sondern außerdem noch in einer Reihe anderer Punkte innerhalb des Zustandsfeldes des Kristallisierten, die auf der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ (Abb. 31, S. 31) liegen. Kristallisiert eine unterkühlte Flüssigkeit in einem Punkte dieser Kurve, so tritt hierbei keine Volumenänderung ein. Der Schnittpunkt dieser neutralen Kurve mit der Schmelzkurve ist vor allen anderen Punkten dieser Kurve dadurch ausgezeichnet, daß in ihm die Umwandlung der isotropen Phase in die anisotrope reversibel ist, während in den anderen Punkten der neutralen Kurve nur die isotrope in die anisotrope übergehen kann. Dieser Punkt ist ferner dadurch ausgezeichnet, daß er die maximale Schmelztemperatur des Stoffes darstellt. Weil für die Schmelzkurve die Gleichung $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p}$ gilt, und weil $\Delta v = 0$ ist, während die Schmelzwärme $R_p$ einen endlichen Wert besitzt, so wird die Tangente der Schmelzkurve im Schnittpunkt mit der neutralen Kurve parallel der $p$-Achse verlaufen, dieser Punkt also das Maximum der Schmelzkurve sein.

Eine andere neutrale Kurve, auf der die Schmelzwärme $R_p$ durch den Nullwert geht, ist durch die Linie $R_p = 0$ (Abb. 31) angedeutet. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Schmelzkurve gibt den maximalen Schmelzdruck an. In diesem Punkt verläuft die Tangente an die Schmelzkurve parallel der $T$-Achse, weil in obiger

[1]) G. Tammann, Ann. Phys. **36** (1911), 1027.

Gleichung $R_p = 0$ wird, während der Zähler $\varDelta v\, T$ einen endlichen Wert hat. Wenn nach dem Wärmesatz von NERNST $R_p$ beim absoluten Nullpunkt auf der Gleichgewichtskurve verschwindet, so wird $d\,T/dp$ bei $T = 0$ ein zweites Mal unendlich groß.

Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß sehr häufig aus Flüssigkeiten nicht nur eine, sondern mehrere Kristallformen kristallisieren, die sich nach ihren Eigenschaften, Volumen, Wärmeinhalt usw. voneinander unterscheiden. Diese Kristallarten kann man auf Grund ihrer gegenseitigen Stabilitätsbeziehungen in zwei Gruppen unterbringen. Die eine Gruppe bilden die total instabilen, die andere die partiell instabilen Formen. Die Schmelzkurven der total instabilen Formen schneiden die Schmelzkurve der stabilen Form nicht, sondern verlaufen innerhalb des Zustandsfeldes der stabilen Form in ziemlich konstanten Abständen von der Schmelzkurve der stabilen Form. Dagegen schneiden sich die Schmelzkurven der beiden partiell stabilen Formen 1 und 2 (Abb. 32). In diesem Schnittpunkt $t_2$ trifft dann immer eine dritte Gleichgewichtskurve $u\,t_2$ ein, auf der die beiden partiell stabilen Formen im Gleichgewicht sind (Umwandlungskurve). Dieser Tripelpunkt $t_2$ ist in mancher Beziehung dem Tripelpunkt $t_1$ analog: während im Punkte $t_1$ drei Phasen: Dampf, Flüssigkeit und die Kristallart 1, miteinander im Gleichgewicht sind, sind im Tripelpunkt $t_2$ die Flüssigkeit und die beiden Kristallarten 1 und 2 miteinander im Gleichgewicht. Außer den beiden Kristallarten 1 und 2, von denen jede ein Feld stabiler Zustände hat, können noch total instabile Formen auftreten. Wie die Theorie[1]) es zuläßt und die Erfahrung[2]) es bestätigt, verlaufen die Gleichgewichtskurven dieser instabilen Formen mit stabilen Phasen den Gleichgewichtskurven des Zustandsdiagrammes (Abb. 32) ziemlich parallel, jedenfalls schneiden sich diese Kurven untereinander nicht. Die Gleichgewichtskurven eines Teiles der instabilen Formen fallen also in das

Abb. 32.
$p$, $T$-Diagramm mit Umwandlungskurve

[1]) Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme II. Ann. Phys. **40** (1913), 297.
[2]) Z. phys. Chem. **84** (1913), 257 und F. KÖRBER, Z. phys. Chem. **82** (1913), 45.

Zustandsfeld der Kristallart 1 und die der anderen instabilen Formen in das Zustandsfeld der Kristallart 2. Diese Tatsache weist darauf hin, daß zwischen den Zustandsgleichungen der Formen, deren Gleichgewichtskurven sich nicht schneiden, eine nähere Verwandtschaft besteht, als zwischen den Zustandsgleichungen der Formen, deren Gleichgewichtskurven sich schneiden. Die instabilen Formen ordnen sich also entweder der Kristallart 1 oder der Kristallart 2 zu. Eine solche Gruppe von Kristallformen verschiedener Stabilität ist also dadurch gekennzeichnet, daß ihre Gleichgewichtskurven mit anderen Phasen sich untereinander nicht schneiden. Außer diesem Kennzeichen gibt es noch andere Kennzeichen für die Zugehörigkeit zweier Kristallarten zu derselben Gruppe. Wenn das Volumen der instabilen Form größer ist als das der stabilen Form, und für die Schmelzwärmen die umgekehrte Beziehung gilt, so gehören die beiden Formen aller Wahrscheinlichkeit nach zu derselben Gruppe.

### a) Die Schmelzkurven einiger Metalle

Für K und Na wurde der Gleichgewichtsdruck der Kristalle und ihrer Schmelze bei konstanter Temperatur durch Beobachtungen der Druckänderungen, die nach Volumenvergrößerungen und Volumenverkleinerungen eines Gemenges von Kristallen und ihrer Schmelze eintreten, bis 3000 kg bestimmt.[1]) Für Bi und Sn wurden bei fast konstantem Druck Abkühlungskurven der geschmolzenen Metalle aufgenommen und aus der Änderung der Temperatur der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt bis 3000 kg ermittelt.[2]) Späterhin sind nach der ersten Methode die Koordinaten der Schmelzkurve des Hg bis zu 12000 kg[3]) und nach der zweiten Methode die des Sn, Cd, Pb und Bi bis zu 2000 kg[4]) bestimmt worden.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck kann in der Regel durch Formeln von der einfachsten Form:

$$t_p = t_{p=0} + a\,p - b\,p^2$$

dargestellt werden. Der Koeffizient $a$ ist gleich $\frac{dt}{dp} = \frac{\Delta v\,T}{42{,}7 \cdot r_p}$, wo $\Delta v$ die Volumenänderung beim Schmelzen für 1 g, $r_p$ die Schmelz-

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. S. 193 u. 245—248. Leipzig 1903; 2. Aufl. unter dem Titel Aggregatzustände. Leipzig. L. Voss, 1923.

[2]) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 54.

[3]) P. W. Bridgman, Proceedings American Acad. of Arts and Sciences 47 (1911), 393.

[4]) J. Johnston u. L. H. Adams, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 11.

wärme in kalorischem Maße, $T$ die absolute Temperatur und 42,7 das mechanische Wärmeäquivalent einer cal. in kgcm bezeichnen. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Koeffizienten $a$ und $b$, sowie die Berechnungsstücke für $a$ zusammengestellt. Man sieht, daß ein Druck von 1000 kg den Schmelzpunkt eines Metalles, mit Ausnahme von K und Na, nur um 3—8⁰ erhöht, und daß nur beim Bi wegen seiner Ausdehnung bei der Kristallisation eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt. Der maximale Schmelzpunkt der Metalle $Tm$ muß, da der Koeffizient $b$ sehr klein ist, bei sehr hohen Drucken liegen.

Tabelle 1

| | $t_{p=0}$ | $\Delta v_{\text{ccm}}$ | $r_{p\,\text{cal.}}$ | $a_{\text{gef.}}$ | $b_{\text{gef.}} \cdot 10^7$ | $a_{\text{ber.}} = \frac{dt}{dp}$ pro 1 kg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 59,5 | 0,029 | 15,7 | 0,0146 | −7 | 0,0143 |
| Na | 97,4 | 0,029 | 31,7 | 0,0076 | −[1] | 0,0079 |
| Sn | 230,6 | 0,0034 | 14,25 | 0,0032 | 0 | 0,0032 |
| Cd | 318,8 | 0,0031 | 13,7 | 0,0061 | 0 | 0,0057 |
| Pb | 325,3 | 0,0056 | 5,4 | 0,0078 | 0 | 0,0081 |
| Hg | −38,85 | 0,0026 | 2,82 | 0,00506 | 0 | 0,00504 |
| Bi | 269,4 | −0,0039 | 12,6 | {−0,0034; −0,0039} | 0 | −0,0035 |

## b) Die Dampfdruckkurven

Teile der Dampfdruckkurven von Metallen sind zuerst von C. Barus[2]) gemessen worden.

Bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes ist der Dampfdruck verschwindend klein. Daher wird einer erheblichen Temperatursteigerung nur eine sehr geringe Drucksteigerung entsprechen. Erhitzt man ein Metall in einem sehr stark evakuierten Rohr bis zum Sieden, so wird der Siedepunkt des Metalls mit wachsender Länge der Dampfsäule über dem siedenden Metall stark ansteigen, weil durch den, wenn auch geringen, Druckzuwachs infolge des Anwachsens der Dampfsäule der Siedepunkt des Metalls stark erhöht wird. Eine merkliche Destillation beginnt im hohen Vakuum schon bei relativ tiefen Temperaturen. F. Krafft[3]) beobachtete eine solche beim Zn bei 300⁰, beim Cd bei 320⁰, beim Sb bei 670⁰, beim Bi bei 540⁰, beim Ag bei 1200⁰, beim Cu bei 1315⁰ und beim Au bei 1375⁰.

---

[1]) Die Schmelzkurve des Na läßt sich nicht gut durch die parabolische Gleichung darstellen, ist aber zur $p$-Achse hin gekrümmt.

[2]) C. Barus, Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig. J. A. Barth, 1892.

[3]) F. Krafft, Ber. **36** (1903), 1690.

Über die Siedepunkte einiger Metalle beim Druck einer Atmosphäre gibt folgende Tabelle eine Übersicht:

| Metall | Beobachter | Siedepunkt |
|---|---|---|
| Cd | D. Berthelot | 778° |
| Zn | „ | 918° |
| Mg | Ditte | 1100° |
| | Greenwood | 1120° |
| Sb | Meusching u. V. Meyer | > 1437° |
| | Greenwood | 1440° |
| Bi | Barus | 1550° |
| | Greenwood | 1420° |
| | Ruff | 1490° |
| Pb | Greenwood | 1525° |
| | Ruff | 1555° |
| Ag | v. Wartenberg | 2070° |
| | Greenwood | 1955° |
| Al | „ | 1800° |
| Mn | „ | 1900° |
| Cr | „ | 2200° |
| Sn | v. Wartenberg | > 2200° |
| | Greenwood | 2275° |
| Cu | v. Wartenberg | > 2200° |
| | Greenwood | 2310° |
| | Ruff | 2305° |
| Fe | Greenwood | 2450° |
| Au | Ruff | 2600° |

Durch Sublimation können geringe Beimengungen erkannt und voneinander getrennt werden.

Bringt man in ein schwer schmelzbares Glasrohr ein Gemenge mehrerer Metalle, erhitzt das Rohr in einem Ofen, dessen Drahtwicklung von unten nach oben weniger dicht wird und evakuiert das Rohr, so bildet jeder flüchtige Bestandteil einen Sublimationsring. Wenn man zuvor für die unvermischten Bestandteile die Entfernungen ihrer Ringe vom Ende des Rohres bestimmt hat, so kann man die Lagen der Ringe der einzelnen Bestandteile mit denen der Ringe, welche ihnen im unvermischten Zustande zukommen, vergleichen und aus der gleichen Lage der Ringe auf die Natur des den Ring bildenden Bestandteils schließen.

Erhitzt man ein schwer flüchtiges Metall, nachdem es gewalzt oder sonst kalt bearbeitet ist, in einem evakuierten Rohr, so werden während der Rekristallisation die Dämpfe der leichter flüchtigen Beimengungen gleichzeitig mit eingeschlossenen Gasen entweichen können und sich bei einer bestimmten Temperatur an der Wandung des Rohrs kondensieren. Dabei ist aber zu beachten, daß die Anflüge bei starker Gasentwicklung sich etwas nach tieferen Temperaturen verschieben können, so daß man zur sicheren Identifizierung der metallischen Ringe häufig noch ihre chemischen Reaktionen (Verhalten gegen $H_2S$ und Säuren) zu Hilfe nehmen muß. Man kann auf diese Weise 0,0001 g und weniger als Anflug erkennen.

Beim Erhitzen von je 20 g Drehspänen von drei verschiedenen Roheisenproben konnten in zwei Proben bis 0,01% Blei durch Sublimation nachgewiesen werden. Die Kondensation dieser zu PbO oxydierten Ringe erfolgte bei 500° (bei einer Erhitzungstemperatur von 700° und 0,001 mm Druck). Die Anflüge wurden mit $H_2S$ schwarz und konnten in $PbSO_4$ übergeführt werden. In den Stahl-

proben, welche aus den bleihaltigen Roheisen hergestellt waren (Thomasstähle), konnte Blei nicht nachgewiesen werden.

Auch in einer technischen Kupferprobe (10 g) konnten etwa 0,02% Blei nachgewiesen werden.[1])

### c) Das Zustandsdiagramm des Zinns

Das Sn kann in drei verschiedenen Kristallformen auftreten. Das gewöhnliche, weiße Sn ist tetragonal, das graue kubisch, seine Atome besetzen die Punkte eines Gitters von der Art des Diamantgitters. Unter 18° ist das graue stabil, über 18—161° das weiße und über 161° bis zum Schmelzpunkt das rhombische Sn.

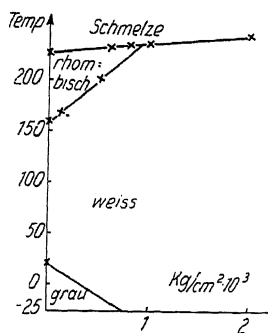
Abb. 33. Zustandsdiagramm des Zinns

Das Zustandsdiagramm gibt Abb. 33 wieder, aus dem die Lage der Schmelzkurve sowie die beiden Umwandlungskurven und damit auch die Zustandsfelder der drei Sn-Formen zu ersehen sind.

Der $\frac{dT}{dp}$-Wert der Umwandlungskurve des tetragonalen in das rhombische Sn beträgt 0,084° für 1 kg/cm², die Volumenänderung etwa 0,00017 cm³/g; daraus berechnet sich die sehr geringe Umwandlungswärme zu 0,02 cal/g.[2])

Der $\frac{dT}{dp}$-Wert der Umwandlungskurve des weißen ins graue Sn berechnet sich aus der Volumenänderung $\Delta v = -0{,}037$ cm³/g und der Umwandlungswärme $r_p = 4{,}53$ cal/g zu $-0{,}056°$ für 1 kg/cm² Druckerhöhung.

Das weiße Sn ist unter 18° nicht mehr absolut beständig, seine Umwandlung in das graue tritt spontan aber erst unter —20°, und dann auch selten ein. Bestreicht man aber weißes mit grauem Sn, impft es also, so kann man die Umwandlung erzwingen.

An Geräten aus weißem Sn ist die Umwandlung in graues, gekennzeichnet durch die Bildung von Warzen, als Zinnpest[3]) lange bekannt.

[1]) G. Tammann u. K. L. Dreyer, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 53.
[2]) M. Werner, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 294.
[3]) E. Cohen, Z. phys. Chem. **30** (1899), 601 u. 614; **63** (1908), 625.

In Abb. 34a ist eine graue Zinnwarze von 1,3 mm Durchmesser in 20facher Vergrößerung in der Aufsicht wiedergegeben. Sie hat sich gebildet auf einem 1 mm dicken Plättchen aus weißem Zinn, dessen Kornzahl 50 pro Quadratmillimeter betrug. Die Warze ist von unregelmäßigen Klüften durchsetzt, ihr Umfang ist nahezu kreisförmig. Ein Schnitt senkrecht zur Ebene des Zinnplättchens zeigt, daß die Warze die Form einer unsymmetrischen Linse hat (Abb. 34b). Die lineare UG. hat in die Tiefe des Plättchens also einen sehr viel kleineren Wert als an der Oberfläche, weil in der Tiefe der Druck durch die Volumenvergrößerung bei der Bildung des grauen Sn vergrößert wird, und der Druck die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit verringert.

Abb. 34 (20fach). Warze von grauem Zinn

Diese lineare Geschwindigkeit ist sehr klein, ihr Höchstwert bei — 30° beträgt nur 0,004 mm in der Stunde (Abb. 35). Zusätze von Cd und Pb verringern die Geschwindigkeit wenig, Zusätze von Bi oder Sb aber stark. Nach einem Zusatz von 0,5% Bi oder Sb zum flüssigen Sn bilden sich bei 0 bis — 20° im Laufe eines Monats an den Impfstellen keine sichtbaren Warzen.[1])

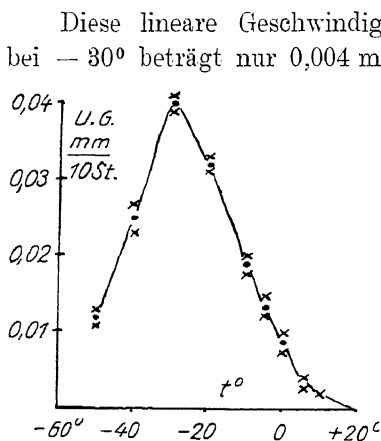



Abb. 35. Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem in graues Zinn

Bei erhöhten Drucken verläuft die Umwandlung des grauen in das weiße Sn schnell, je höher die Temperatur ist, bei um so geringerem Druck tritt die schnell verlaufende Umwandlung ein. Dadurch wird die Bestimmung des Gehalts an grauem Sn in Präparaten, welche Gemenge von grauem und weißem Sn sind, möglich.[2])

---

[1]) G. Tammann u. K. L. Dreyer, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 97; P. Farup, Teknisk Ugeblad **55** (1908), 29. Mai.

[2]) G. Tammann u. R. Kohlhaas, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 223.

### d) Umwandlungspunkte

Tl.[1]) Der Schmelzpunkt liegt bei 301°, bei 226° verkleinert sich bei steigender Temperatur das Volumen diskontinuierlich, und der elektrische Widerstand nimmt diskontinuierlich ab. Durch eine Drucksteigerung um 3000 kg/cm² sinkt der Umwandlungspunkt auf 220°, wird also um 6° erniedrigt. Die Volumenänderung unter dem Druck 1 kg/cm² beträgt — 0,00044 cm³/g und die Umwandlungswärme 0,24 cal/g.

Zr.[2]) Das hexagonale Zirkonium hat bei 862° ± 5° einen Umwandlungspunkt. Die Umwandlungswärme beträgt 7,73 cal/g, die Volumenänderung 0,00033 cm³/g.

Zn.[1]) Nachdem das flüssige Zn bei 419° kristallisiert ist, tritt auf seiner Abkühlungskurve eine geringe Verzögerung bei 304° auf. Bei dieser Temperatur liegt auf der Linie der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur ein Knick, unterhalb 304° beträgt $\frac{1}{w_0}\frac{dw}{dt}$ 0,00415, oberhalb 0,00567. Auch auf den Kurven der Thermokräfte gegen Pt und Fe in Abhängigkeit von der Temperatur treten bei 304° Knicke auf. Spektroskopisch reines Zn zeigt den Knick auf der Widerstandslinie bei 304° nicht.[3])

Fe, Co und Ni, die drei ferromagnetischen Metalle, verlieren ihren Ferromagnetismus bei folgenden Temperaturen

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| bei | 769° | 1150° | 350° |

Das Fe besitzt außerdem noch zwei Umwandlungspunkte bei 906° und 1401°, auf welche beim Eisen–Kohlenstoffdiagramm näher eingegangen wird.

Bei Co ist bei 400—450° ein Umwandlungspunkt gefunden worden.[4])

Bei Ni existiert noch eine instabile hexagonale Form[5]), die durch kathodisches Zerstäuben des gewöhnlichen Ni hergestellt werden kann. Diese Form ist nicht ferromagnetisch, wird es aber beim Erhitzen auf 300° durch Umwandlung in das gewöhnliche, reguläre Ni.[5])

[1]) M. Werner, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 275.
[2]) R. Vogel u. W. Tonn, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 292.
[3]) A. Schulze, Z. Metallk. **22** (1930), 194.
[4]) H. Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **15** (1926), 449.
[5]) G. Bredig u. E. Schwarz, Z. phys. Chem. Bodensteinband, 1931, S. 172.

## 2. Der Wärmeinhalt

Die spezifische Wärme anisotroper Körper ist bei nicht zu tiefen Temperaturen von der Temperatur wenig abhängig. Im allgemeinen macht sich die Tendenz bemerklich, mit der Temperatur etwas anzuwachsen. Bei tiefen Temperaturen nimmt aber die spezifische Wärme nach NERNST in einer Weise ab, daß man allen Grund zur Annahme hat, daß die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Der Wärmeinhalt $Q$ eines anisotropen Stoffes beim Druck $p = 0$ und der Temperatur $T$ ist durch die Summe $\int_0^T c_p \, dT$ gegeben; $c_p$ bezeichnet die spezifische Wärme bei konstantem Druck.

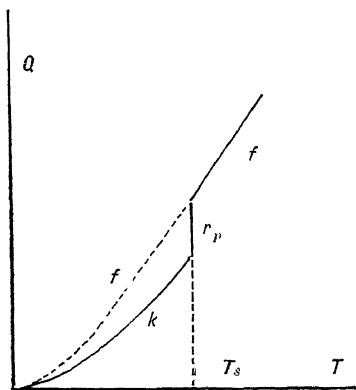



Abb. 36.
Wärmeinhalt in Abhängigkeit von der Temperatur

Entsprechend der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur wächst der Wärmeinhalt der Stoffe zuerst sehr langsam, dann immer schneller an (Kurve $k$, Abb. 36), um von $-100^0$ an in der Regel fast geradlinig mit steigender Temperatur zu wachsen. Beim Schmelzpunkt $T_s$ wächst der Wärmeinhalt diskontinuierlich an; dieser Zuwachs ist gleich der Schmelzwärme $r_p$. Der Wärmeinhalt der Flüssigkeit (Kurve $f$) wächst immer schneller an, als der des kristallisierten Stoffes. Auch die Krümmung der Kurve des Wärmeinhaltes der Flüssigkeit ist, soviel bekannt, stärker als die des kristallisierten Stoffes; vielleicht ist das aber darauf zurückzuführen, daß die Krümmung der Kurven des Wärmeinhaltes mit steigender Temperatur wächst. Für unterkühlte Zustände der Flüssigkeit gilt die gestrichelte Verlängerung der $f$-Kurve.

Beim Siedepunkt der Flüssigkeit wächst der Wärmeinhalt nochmals diskontinuierlich an, weil hier die Verdampfungswärme aufgenommen wird. Die spezifische Wärme des Dampfes $c_p$ ist schließlich kleiner als die der Flüssigkeit.

Es gilt also für die spezifischen Wärmen $c_p''$, $c_p'$ und $c_p$ eines Stoffes im anisotropen, im flüssigen und im dampfförmigen Zustande für Temperaturen über $-100^0$ die Beziehung:

$$c_p'' < c_p' > c_p \, .$$

Ferner gilt häufig für die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und der kristallisierten Stoffe in der Nähe des Schmelzpunktes $T_s$ die Beziehung:

$$c_p' - c_p'' = \frac{}{T_s}$$

Die Kurven $f$ und $k$ (Abb. 36) sind also beim Schmelzpunkte häufig so gerichtet, daß sich die im Schmelzpunkte an sie gelegten Tangenten bei $T = 0$ schneiden würden.

Für verschiedene Metalle im anisotropen Zustande würden die Kurven des Wärmeinhaltes nahezu zusammenfallen, wenn man denselben nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf Massen, die den Atomgewichten proportional sind, bezieht, da für die kristallisierten Metalle das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt und die Abweichungen von demselben erst bei sehr tiefen Temperaturen auftreten.

Für die Schmelzwärmen der Metalle gilt nach Crompton die Regel, daß die Atomschmelzwärme dividiert durch die absolute Temperatur des Schmelzpunktes für die meisten Metalle fast denselben Wert, 2,0 cal, hat.

Bei den Verbindungen der Elemente ist der Wärmeinhalt nach dem Neumann-Kopp'schen Gesetz additiv durch die Wärmeinhalte der Verbindungskomponenten bestimmt. Für die Schmelzwärme nichtmetallischer Stoffe gilt, wenn die Stoffe im flüssigen Zustande nur aus einer Molekülart bestehen, nach Walden die Regel, daß die molekulare Schmelzwärme, dividiert durch die absolute Temperatur des Schmelzpunktes, um 13,5 cal in ziemlich engen Grenzen schwankt.

Da bei den Gleichgewichtstemperaturen kristallisierter Stoffe mit ihren Schmelzen die Schmelzwärme aufgenommen oder abgegeben wird, und dasselbe für die Gleichgewichtstemperaturen zweier Kristallarten, die Umwandlungspunkte, betreffs der Umwandlungswärmen zutrifft, so werden diese Tatsachen zur Bestimmung der Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte benutzt. Zu diesem Zweck nimmt man Abkühlungskurven oder Erhitzungskurven für den zu untersuchenden Stoff auf. Man bringt in die Schmelze einen thermometrischen Apparat und beobachtet für gleiche Zeitintervalle die Temperaturen des sich abkühlenden oder erwärmenden Stoffes. Bei den Temperaturen der Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte findet man auf den Abkühlungskurven Haltepunkte, bei denen die Temperatur des Stoffes infolge des Freiwerdens der Kristallisations- oder Umwandlungswärme sich eine Zeitlang unverändert erhält (Kurve 1, Abb. 37). Auf den Erhitzungskurven (Kurve 2, Abb. 37)

treten dieselben Haltepunkte auf. In der Regel werden die Temperaturen der Haltepunkte auf den Erhitzungskurven etwas höher liegen als die der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, weil der thermometrische Apparat etwas Zeit braucht, um die betreffenden Gleichgewichtstemperaturen des Stoffes anzunehmen. Je größer die Masse des thermometrischen Apparates ist, um so größer werden die Differenzen sein.

Es kann auch der Fall vorkommen, daß auf der ersten Abkühlungskurve dem Haltepunkt des Schmelzpunktes ein zweiter Haltepunkt folgt, der aber auf der Erhitzungskurve und, wenn der Stoff inzwischen nicht geschmolzen ist, auch auf der Abkühlungskurve nicht wieder auftritt. In diesem Falle ist die Umwandlung nicht reversibel, es hat sich aus der Schmelze eine instabile Kristallart gebildet, die bei der Temperatur des zweiten Haltepunktes spontan in die stabilere Kristallart übergeht. Infolgedessen fehlt auf der Erhitzungskurve der Haltepunkt. Dieser Haltepunkt wird natürlich beim Abkühlen und Erhitzen so lange fehlen, wie der Stoff hierbei nicht wieder geschmolzen wird. Wenn aber bei der Kristallisation der Schmelze sich wieder die instabile Form bildet, so wird auf der Abkühlungskurve wieder ein Haltepunkt ungefähr bei der Temperatur des ersten Haltepunktes auftreten. In dieser Weise kann man leicht entscheiden, ob die Reaktion, welche einen Haltepunkt verursacht, reversibel oder irreversibel ist, ob es sich um die Umwandlung einer instabilen in eine stabile Kristallart oder um die reversible Umwandlung zweier Kristallformen handelt, von denen jede bis zum Umwandlungspunkt stabil ist.

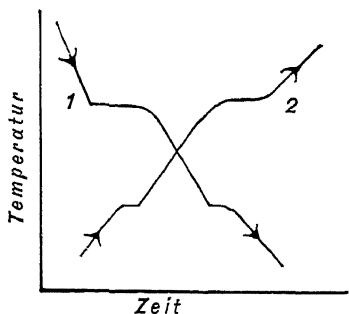



Abb. 37.
Abkühlungs- und Erhitzungskurve

Abb. 38 stellt die Form eines Haltepunktes dar, wie er bei chemisch homogenen Metallen häufig beobachtet wird. Die Kristallisation tritt nach einer Unterkühlung von 2—20° ein. Darauf erhält sich die Temperatur des mit einem dünnen Porzellanrohr geschützten Thermoelementes einige Zeit ganz unverändert; gegen Ende der Kristallisation aber beginnt die Temperatur zunächst immer schneller, dann wieder in normaler Weise mit Annäherung an die Temperatur der Umgebung immer langsamer zu fallen. An

der Grenze der Kristalle und ihrer Schmelze herrscht bei einem chemisch homogenen Stoff eine konstante Temperatur. Diese Grenze rückt aber während der Kristallisation immer weiter vom Thermometer ab, indem sich um das Thermometer und an den Tiegelwänden Krusten von Kristallen bilden. Der Rest der Schmelze kristallisiert also in einer Schicht, die zwischen dem Thermometer und der Tiegelwand liegt und das Thermometer ziemlich konzentrisch umgibt. Während dieser Rest noch bei der Temperatur des Schmelzpunktes kristallisiert, ist aber die Temperatur des Thermometers zuerst langsam, dann etwas schneller gefallen. Die Kristallisation wird zur Zeit des Wendepunktes $w$ der Abkühlungskurve (Abb. 38) beendet sein. Verlängert man den Teil der Abkühlungskurve, der sich auf die Abkühlung der vollständig kristallisierten Masse bezieht, über den Punkt $w$ hinaus und legt dann bei der konstanten Temperatur des Haltepunktes eine Parallele zur Zeitachse, so gibt die Strecke $a\,d$ die Zeitdauer des Haltepunktes für den Fall, daß vom Thermometer beständig die Temperatur an der Kristallisationsgrenze gemessen worden wäre.

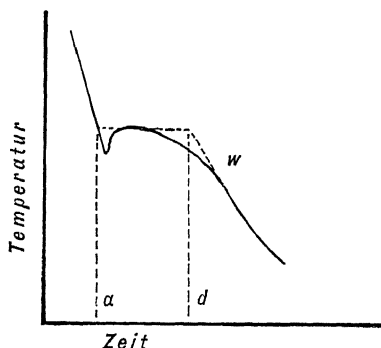



Abb. 38.
Abkühlungskurve mit Unterkühlung

Die Zeitdauer des Haltepunktes wird der Schmelzwärme $r$ proportional und der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dz}$ umgekehrt proportional sein. Auf Grund der Zeitdauer der Haltepunkte kann man angenäherte Bestimmungen der Schmelz- und Umwandlungswärmen ausführen. Bestimmt man für einen Stoff mit unbekannter Schmelzwärme $r_x$ die Abkühlungskurve und unter denselben Bedingungen die Abkühlungskurve eines Stoffes mit bekannter Schmelzwärme $r$, so wird:

$$r_x = r \cdot \frac{(a\,d)_x \left(\frac{dT}{dz}\right)_x}{(ad) \cdot \frac{dT}{dz}}$$

Hier bezeichnen $(a\,d)$ und $(a\,d)_x$ die Zeitdauer der Haltepunkte, $\frac{dT}{dz}$ und $\left(\frac{dT}{dz}\right)_x$ die Abkühlungsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen der beiden Haltepunkte vor Beginn der Kristallisation.

In dieser Weise kann man auch den Betrag der Schmelzwärme mit dem der Umwandlungswärme vergleichen. Beziehen sich die mit dem Index $x$ versehenen Größen auf den Umwandlungspunkt und die anderen Größen auf den Schmelzpunkt, so ergibt sich leicht das Verhältnis von Schmelzwärme zu Umwandlungswärme. In der Regel ist die Umwandlungswärme viel kleiner als die Schmelzwärme; bei den Metallen gilt diese Beziehung immer. Bei Salzen kommen aber auch Ausnahmen vor: Beim $Li_2SO_4$ ist die Schmelzwärme nur $^1/_5$ der Umwandlungswärme, und beim $Na_2SO_4$ beträgt sie 0,58 der Umwandlungswärme.[1]) Beim $K_2SO_4$ ist die Schmelzwärme schon 3,5 und beim $Rb_2SO_4$ 22mal größer als die Umwandlungswärme.

## 3. Das spezifische Volumen

Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck wird durch eine ganz ähnliche Linie wie die des Wärmeinhaltes (Abb. 36) dargestellt. Ersetzt man in dieser Abbildung den Wärmeinhalt $Q$ durch $v - v_{T=0}$ und die Schmelzwärme $r_p$ durch die Volumenänderung $\Delta v$ beim Schmelzen, so gilt das so abgeänderte Diagramm für die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck. Wie die spezifische Wärme $c_p$ über $-100^0$ mit der Temperatur nur wenig wächst, so wächst auch die Ausdehnung der Stoffe, $\frac{d_p v}{dT}$, im Kristall- und Flüssigkeitszustande mit der Temperatur nur wenig an. Nähert man sich nicht zu sehr dem kritischen Punkt, so gilt für die Ausdehnungen $\frac{d_p v}{dT}$ im dampfförmigen, flüssigen und anisotropen Zustande die Beziehung:

$$\frac{d_p v}{dT} > \frac{d_p v'}{dT} > \frac{d_p v''}{dT}.$$

Beim Schmelzpunkt sind die beiden Linien $f$ und $k$, Abb. 36, welche die Volumenabhängigkeit von der Temperatur darstellen, so gerichtet, daß sie sich bei geradliniger Verlängerung bei $T = 0$ schneiden würden. Es gilt also die Beziehung:

$$\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) = \frac{\Delta v}{T_s}.$$

Diese Beziehung ist viel besser erfüllt als die analoge Beziehung für den Wärmeinhalt, und Ausnahmen von ihr kommen relativ selten vor.[2])

[1]) Z. anorg. Chem. **43** (1905), 219.

[2]) H. Block, Z. phys. Chem. **78** (1911), 385.

Eine der DULONG-PETIT'schen und der NEUMANN-KOPP'schen analoge Regel gilt für die Wärmeausdehnung nicht, ebensowenig eine der CROMPTON-WALDEN'schen analoge Regel für die Volumenänderungen beim Schmelzen.

Ähnlich wie die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhaltes beim Schmelzen und bei Umwandlungen von anisotropen Körpern können auch die entsprechenden diskontinuierlichen Änderungen des Volumens zur Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen herangezogen werden. Man bringt zu diesem Zweck den zu untersuchenden Stoff in ein Dilatometer, der freigebliebene Raum wird dann mit einer Hilfsflüssigkeit, die auf den zu untersuchenden Stoff nicht einwirken darf, angefüllt, und die beobachteten Volumen werden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei den Temperaturen, bei denen eine Umwandlung oder das Schmelzen eintritt, finden sich diskontinuierliche Volumenänderungen, deren Beträge aber nur bei besonderen Vorsichtsmaßregeln genau ermittelt werden können. Bei höheren Temperaturen versagt dieses Verfahren, da es an geeigneten Hilfsflüssigkeiten fehlt. Man hat unter solchen Bedingungen die Abhängigkeit der Länge eines Stäbchens aus dem zu untersuchenden Material von der Temperatur ermittelt, um die Volumenänderungen bei den Umwandlungstemperaturen festzustellen.[1]) Wenn das zu untersuchende Material quasi-isotrop betreffs seiner Volumenänderung ist, so führt diese Methode zum Ziel.

Zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen von hochschmelzenden Stoffen kann man mit BARUS[2]) in der Weise verfahren, daß man den zu untersuchenden Stoff in einem schwer schmelzbaren engen Rohr von etwa 10 cm Länge schmilzt, bei fester Lage des Rohres durch eine Mikrometerschraube mittels elektrischen Kontaktes die Lage des Flüssigkeitsmeniskus beim Schmelzpunkt bestimmt, dann langsam den Stoff vom unteren Ende des Rohres kristallisieren läßt und schließlich die Lage des Meniskus wieder bestimmt. Die Differenz dieser beiden Lagen, multipliziert mit dem mittleren Querschnitt des Rohres, bezogen auf die Gewichtseinheit, ergibt die Volumenänderung beim Schmelzen.

Um die Volumenänderung beim Schmelzen zum wenigsten ihrem Vorzeichen nach kennenzulernen, hat man früher das Schweben bzw. Untersinken von festen Metallstücken in ihrer Schmelze fest-

[1]) K. LE CHATELIER, Compt. rend. **111** (1890), 123.

[2]) C. BARUS, Phil. Mag. [V] **35** (1893), 173.

zustellen gesucht. Infolge mangelhafter Benetzung sinken aber Stücke solcher Metalle, die sich beim Schmelzen nicht unerheblich ausdehnen, in ihren Schmelzen häufig nicht unter. Hieraus hat man dann Volumenänderungen abgeleitet, die ihrem Vorzeichen nach unrichtig sind. Auf solche Beobachtungen ist wohl auch die Angabe zurückzuführen, daß sich das Eisen beim Schmelzen kontrahiert.

Das Volumen braucht sich aber beim Schmelzen oder bei der Umwandlung zweier polymorpher Kristallarten nicht immer diskontinuierlich zu ändern; auf den betreffenden neutralen Kurven tritt eine solche Änderung nicht ein, wohl aber ändert sich auf diesen Kurven der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Die Volumenisobare beim Druck des maximalen Schmelzpunktes würde also durch zwei wenig gekrümmte Kurven dargestellt werden, die sich bei der Temperatur des maximalen Schmelzpunktes schneiden; dieser Volumenisobare fehlt also die diskontinuierliche Volumenänderung beim Schmelzen.

Tabelle 2

Volumenänderungen beim Schmelzen in $cm^3$ pro 1 g

| Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|
| 0,027 | 0,030 extr. | 0,014 | 0,0139 |
| | Zn | Cd | Hg |
| | 0,010 | 0,0064 | 0,00259 |
| Al | Ga | | Tl |
| 0,019 | − 0,0053 | — | 0,0027 |
| Si | | Sn | Pb |
| $< 0$ | | 0,0039 | 0,0034 |
| P | | Sb | Bi |
| 0,019 | | 0,0022 | −0,0035 |
| S | Se | Te | |
| 0,029 | 0,018 | 0,012 | |
| Cl | Br | J | |
| — | 0,051 | 0,043 | |

Die Volumenänderung beim Schmelzen pro 1 g hängt nach M. TOEPLER[1]) in einer natürlichen Gruppe in der Weise von der Natur des Elementes ab, daß sie mit wachsendem Atomgewicht abnimmt. Für die natürlichen Gruppen im engeren Sinne scheint sich diese Regel ausnahmslos zu bestätigen.

## a) Lunker

Da bei der Kristallisation eine diskontinuierliche Änderung des Volumens eintritt, in der Regel eine Verkleinerung, so wird ein Hohlraum, der mit einem flüssigen Metall angefüllt wird, nach der

[1]) M. TOEPLER, Wied. Ann. **53** (1894), 343.

Kristallisation nicht mehr vollständig vom Metall erfüllt, sondern es bilden sich im Metallstück Hohlräume, Lunker, aus (Abb. 39). Diese Lunkerbildung ist eine Folge der Volumenverkleinerung bei der Kristallisation; sie findet sich im oberen Teile zylindrischer Gußstücke, weil infolge von Strömungen im flüssigen, sich abkühlenden Metall die kühleren Teile der Flüssigkeit nach unten sinken, und daher von unten und an den Wänden die Kristallisation beginnt. Das flüssige Metall wird durch seine Schwere zwischen die Kristallite oder Dendrite gepreßt und läuft daher aus dem oberen Teile der Form fort.

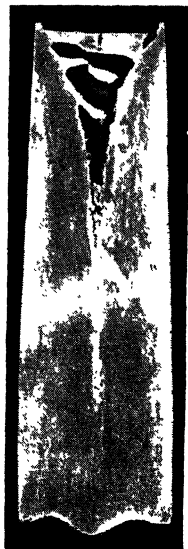
Abb. 39. Lunker

Wenn das flüssige Metall beim Eintritt in die Gußform nur wenig über seine Schmelztemperatur erhitzt ist, so kann Lunkerbildung bei zylindrischen Gußformen nur bei Metallen, die mit Volumenverkleinerung kristallisieren, eintreten. Bei starker Überhitzung des Gußgutes und komplizierter Form des Hohlraumes wäre aber auch bei Metallen, die unter Volumenvergrößerung kristallisieren, eine Bildung von Hohlräumen möglich. Wenn ein Stoff, wie Bi oder Si, unter Volumenvergrößerung kristallisiert, so werden aus dem zentralen Teile der Oberfläche des erstarrenden Zylinders einige Tröpfchen hervorgepreßt, die bei Metallen mit Volumenverkleinerung bei der Kristallisation nie zu beobachten sind.

Die Technik begegnet der lästigen und unökonomischen Lunkerbildung:

1. Durch Anbringung eines verlorenen Kopfes an das Gußstück. Da Lunker sich an der Stelle bilden, an der die Schmelze zuletzt kristallisiert, so verlegt man diese Stelle außerhalb des Gußstückes, auf dessen Herstellung es ankommt, in den verlorenen Kopf der Gußform, in dem sich die Erstarrung zuletzt vollzieht. Während der Erstarrung soll das flüssige Metall aus dem verlorenen Kopf in alle Teile der Form dringen können; denn wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so würden sich doch Hohlräume an Stellen bilden, in die das Metall aus dem verlorenen Kopf nicht fließen kann.

2. Durch Temperatursteigerung des oberen Teiles der Gußform mit ihrem Inhalt, um hier das Metall möglichst lange flüssig zu erhalten.

3. Durch den Schleuderguß (O. Briede). In ein um seine Achse schnell sich drehendes (300—400 Umdrehungen in der Minute)

Rohr, die Form, wird das flüssige Metall durch ein langes Rohr geführt. Die Form bewegt sich während des Einflusses um das Ende des Einflußrohres, so daß das flüssige Metall auf Wandteile der Form trifft, die noch nicht vom Metall bedeckt sind. Durch die Zentrifugalkraft wird das flüssige Metall als gleichmäßige Schicht über die Formwand verteilt und kristallisiert als solche. Es entsteht also ein Rohr, welches aus der Form gezogen werden kann.

Gußeisenrohre für Leitungen werden in dieser Weise in großen Mengen hergestellt. Ihre Festigkeit übertrifft die in feststehende Formen gegossenen, weil durch die Zentrifugalkraft das flüssige Metall in die Fugen zwischen den Kristalliten gepreßt wird.[1])

4. Bei aufsteigendem Guß wird die Oberfläche des steigenden Metalls durch Bespritzen mit Wasser zur schnellen Erstarrung gebracht und im anderen Rohr das flüssige Metall nachgefüllt; unter dessen Druck die Lunker unter der erstarrten Decke sich schließen.

5. Durch Gießen des flüssigen Metalls in druckfeste Zylinder und Pressung der kristallisierenden Schmelze.

## b) Hohlkanäle[2])

Wenn bei der Kristallisation eine Volumenabnahme eintritt, so werden zwischen den Kristalliten Hohlräume entstehen, in welche die Schmelze nicht eindringt, sei es, daß sie mit Gas erfüllt sind oder daß sie der Schmelze nicht zugänglich sind. Das Volumen der auf der Oberfläche eines Metallstückes mündenden Hohlkanäle kann bestimmt werden, indem man das Stück in eine Lösung von eosinsaurem Kalium (20%) bringt und den hydrostatischen Druck auf der Lösung stark steigert; dann wird die Lösung in die auf der Oberfläche des Stückes mündenden Hohlkanäle gepreßt, löst die in ihnen befindliche Luft und verbleibt nach Drucksenkung in den Hohlkanälen.

Nach dem Zerraspeln des Stücks und Extraktion des Farbstoffs aus dem Feilicht mit Wasser kann der Eosingehalt colorimetrisch bestimmt werden und dadurch das Volumen der Hohlräume, in welche die Lösung eingedrungen ist, bestimmt werden.

Beim Einpressen der Farbstofflösung unter 500, 1000 und 1500 kg/cm² in hartes Zn-Blech ergab sich das Volumen der Hohlkanäle unabhängig vom Druck zu 2% des Zn-Volumens, für hartes Cu- und Messingblech zu 0,5 und 0,3% und für Stähle zu 0,5%.

---

[1]) F. Torkar, Z. Metallk. 20 (1928), 28; H. Weber u. H. Hermanns, Gußrohrherstellung in fester Form und in Schleuderform. Halle a. S. 1927.

[2]) G. Tammann u. H. Bredemeier, Z. anorg. u. allg. Chem. 142 (1924), 54.

In Gußstücken wird wohl das Volumen der Hohlkanäle größer sein.

Bei der Kristallisation unter erheblich erhöhten Drucken werden die Hohlkanäle mit flüssigem Metall gefüllt, weil, auch wenn eine Gasentwicklung stattfindet, das Gasvolumen durch den Druck sehr vermindert wird.

Die unter Druck kristallisierte Masse wird dichter, und die Festigkeitseigenschaften werden erhöht.

In der Tat sind durch Kristallisation unter hohen Drucken (bis 20000 kg/cm$^2$) sehr bemerkenswerte Verbesserungen von Al-Legierungen erzielt worden[1]), wobei gleichzeitig die Korngröße mit wachsendem Druck abnahm.

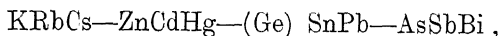
Es scheint also die Zahl der Kristallisationszentren mit wachsendem Druck zu wachsen. Bei leicht schmelzenden Stoffen ist der Druckeinfluß auf die Zahl der Kristallisationszentren und auf die Kristallisationsgeschwindigkeit genauer verfolgt worden.[2])

## 4. Das elektrische Leitvermögen

Der in Ohm gemessene Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge ist der spezifische Widerstand $\sigma$, das Reziproke dieses Wertes das spezifische Leitvermögen $\varkappa$.

Über das elektrische Leitvermögen der Elemente bei 0° in reziproken Ohm, multipliziert mit $10^{-4}$, gibt die Tabelle 3 eine Übersicht.

Bei einigen natürlichen Gruppen im engeren Sinne:

KRbCs—ZnCdHg—(Ge) SnPb—AsSbBi ,

nimmt das Leitvermögen mit steigendem Atomgewicht ab, in der Gruppe CuAgAu macht aber das Leitvermögen des Ag eine Ausnahme. In den Gruppen des Eisens und der Platinmetalle bestehen keine Beziehungen des Leitvermögens zu den gegenseitigen chemischen Beziehungen dieser Elemente.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens $\varkappa$ der Metalle von der Temperatur soll durch Abb. 40 veranschaulicht werden. Mit sinkender Temperatur nimmt das metallische Leitvermögen zu, von mittleren Temperaturen an zuerst fast linear, bei tieferen Temperaturen aber außerordentlich stark, so daß das Leitvermögen des Silbers bei — 260° etwa 50 mal so groß ist wie bei 0°.

1) G. WELTER, Z. Metallk. **23** (1931), 255.

2) M. HASSELBLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. **119** (1921), 325 u. 353.

Tabelle 3[1])

Elektrische Leitfähigkeit der Elemente bei 0°

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| He 0 | Li 11,9 | Be 18,2 | B | C 0,034[2]) | N 0 | O 0 | F 0 | | | |
| Ne 0 | Na 21,1 | Mg 24,0 | Al 37 | Si | P | S 0 | Cl 0 | | | |
| Ar 0 | K 15,0 | Ca 9,5(?) | Sc | Ti 0,28 | V | Cr 38,5(?) | Mn | Fe 11,5 | Ni 14,4 | Co 11 |
| | Cu 64 | Zn 17,5 | Ga 1,9 | Ge | As 2,86 | Se | Br 0 | | | |
| Kr 0 | Rb 7,8 | Sr 4,0 | Y | Zr 2,4 | Nb 5,4 | Mo 17 | | Ru | Rh 18 | Pd 10,0 |
| | Ag 67 | Cd 14,6 | In 11,9 | Sn 9,8 | Sb 2,6 | Te | J | | | |
| Xe 0 | Cs 5,2 | Ba | La 1,7 | Ce 1,3 | Ta 6,8 | W 20 | | Os 10 | Ir 20 | Pt 9,9 |
| | Au 47 | Hg 4,5[3]) | Tl 5,6 | Pb 5,1 | Bi 0,9 | | | | | |
| | | Ra | | Th 5,5 | | U | | | | |

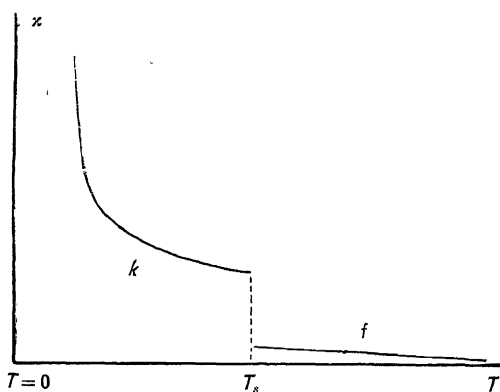



Abb. 40.
Abhängigkeit des metallischen Leitvermögens von der Temperatur

Bei mittleren Temperaturen ist die relative Abnahme pro 1° nahezu gleich dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Beim Schmelzpunkt $T_s$ tritt dann mit Ausnahme des Sb und Bi eine starke diskontinuierliche Abnahme des Leitvermögens beim Schmelzen ein.

Im flüssigen Zustande nimmt das Leitvermögen angenähert ebenso wie

1) K. BAEDEKER, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1910, S. 21; LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 5. Aufl. Ergbd. II, Berlin 1931, S. 1017.

2) Graphit.    3) Fest, bei — 40°.

im festen Zustande mit steigender Temperatur ab. Etwa 1000° oberhalb des Schmelzpunktes würde bei linearer Abnahme das Leitvermögen der Metalle verschwinden. Die Metalle mit hohem Siedepunkte würden also im flüssigen Zustande jedenfalls recht schlechte Leiter sein. Beim Übergang zum Dampfzustande würde, nach Analogie mit dem Quecksilber zu urteilen, das Leitvermögen nochmals außerordentlich sinken.

Da das metallische Leitvermögen beim Schmelzen mit zunehmendem Volumen abnimmt, so wäre zu erwarten, daß es bei Steigerung des hydrostatischen Druckes zunehmen wird; das trifft auch tatsächlich zu. Umgekehrt sollte bei Dehnung eines Drahtes eine Abnahme seines Leitvermögens eintreten, welche, solange die Beanspruchung die untere Elastizitätsgrenze nicht übersteigt, der Wirkung des hydrostatischen Druckes gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sein sollte. Die Messungen von H. TOMLINSON[1]), E. LISELL u. B. BECKMAN[2]) entsprechen diesen Erwartungen:

Tabelle 4

| E. LISELL<br>Wirkung des hydrostatischen Druckes<br>Änderung des Leitvermögens<br>pro 1 kg/cm² | | H. TOMLINSON<br>Wirkung des Zuges<br>Änderung des Leitvermögens<br>pro 1 kg/cm² | |
|---|---|---|---|
| Pb | $14{,}4 \cdot 10^{-6}$ | Pb | $-17{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| Zn | 6,1 | Zn | − 4,4 |
| Ag | 3,5 | Ag | − 4,2 |
| Cu | 1,8 | Cu | − 2,3 |
| Pt | 1,8 | Pt | − 2,3 |
| Ni | 1,4 | | |

## a) Die Supraleitfähigkeit

Über die Änderung des Widerstandes bei sehr tiefen Temperaturen sind von KAMERLINGH ONNES[3]) und seinen Mitarbeitern ausgezeichnete Untersuchungen ausgeführt worden. Der Widerstand eines Hg-Drahtes sinkt bei Abkühlung unter $T = 4{,}2^0$ diskontinuierlich auf einen verschwindenden Wert, der mindestens $10^{10}$mal kleiner ist als der bei $T = 273^0$. Beim Sn liegt die Temperatur des diskontinuierlichen Abfalls des Widerstandes bei $T = 3{,}5^0$ und beim Pb bei $T = 6^0$. Den folgenden zur Zeit bekannten Supraleitern sind die absoluten Temperaturen, unterhalb deren ihr Widerstand nicht mehr meßbar ist, beigeschrieben.[4])

[1]) H. TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. London **37** (1885), 386.

[2]) E. LISELL, Diss. Upsala 1902 und B. BECKMAN, Årsskrift Upsala 1911.

[3]) KAMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Leiden 129, 132a u. b, 133, 141a, 142a, Suppl. 30a u. b.

[4]) W. MEISSNER, Metallwirtschaft **10** (1931), 289 u. 310.

| | | Ti | |
|---|---|---|---|
| | | 1,3° | |
| | Ga | | |
| | 1,1° | | Nb |
| | In | Sn | 8,4° |
| | 3,4° | 3,7° | Ta |
| Hg | Tl | Pb | 4,4° |
| 4,1° | 2,5° | 7,3° | |
| | | Th | |
| | | 1,4° | |

Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes vollzieht sich bei der Messung mit schwachen Strömen diskontinuierlich, beim Hg im Intervall von 0,03°, bei der Messung mit stärkeren Strömen aber in einem größeren Temperaturintervall, weil stärkere Ströme ein Magnetfeld erzeugen, das die Temperatur des Eintritts der Supraleitung erniedrigt. Bei tiefen Temperaturen wächst der Widerstand mit der Stärke des magnetischen Feldes, deshalb kann in einem supraleitenden Draht durch ein magnetisches Feld ein meßbarer Widerstand hervorgerufen werden, der bei Entfernung des Feldes verschwindet.

Beimengungen fremder Metalle und die Widerstandserhöhung durch Kaltbearbeitung behindern den Eintritt der Supraleitung nicht, während bei Metallen, wie Au, welche keine Supraleitung zeigen, diese Faktoren den Widerstand erhöhen, und zwar relativ um so mehr, je tiefer die Temperatur ist. Es ist wahrscheinlich, daß bei sehr reinen metallischen Einkristallen der Widerstand bei $T = 0$ verschwindet.[1])

Bei der Temperatur des sprungartigen Eintretens der Supraleitung ändern sich die Eigenschaften, wie die spezifische Wärme und das Leitvermögen für Wärme, das sonst mit dem elektrischen eng zusammenhängt, in ganz normaler Weise, und eine Änderung der Röntgeninterferenzen tritt auch nicht ein. Es handelt sich also nicht um die Bildung einer neuen Metallart, der die Supraleitung eigentümlich ist, sondern um einen Vorgang in ein und derselben Kristallart, durch den der elektrische Widerstand verschwindend klein wird.

### b) Das elektrolytische Leitvermögen

Das elektrolytische Leitvermögen $\varkappa$ unterscheidet sich vom metallischen durch die umgekehrte Temperaturabhängigkeit (Abb. 41). Bei tieferen Temperaturen ist das elektrolytische Leitvermögen verschwindend klein, erhält aber in der Nähe des Schmelzpunktes $T_s$,

[1]) W. Meissner, Metallwirtschaft **10** (1931), 289 u. 310.

wenn dieser wie bei den Salzen bei höherer Temperatur liegt, recht merkliche Werte. Beim Schmelzpunkt wächst dann das Leitvermögen der Salze sehr erheblich und diskontinuierlich an[1]), um mit steigender Temperatur weiter zu wachsen.

Das elektrolytische Leitvermögen hängt von der Zahl der Ionen in der Volumeneinheit und dem Reibungswiderstand ab, den sie bei ihrer Wanderung finden. Wenn die Ionenzahl mit wachsender Temperatur zunimmt, so ist eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu erwarten. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes nimmt das Leitvermögen außerordentlich stark ab, weil die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit außerordentlich klein wird.

Bei den Sulfiden der schweren Metalle und bei einigen Oxyden tritt schon bei tieferen Temperaturen ein auffallend gutes Leitvermögen auf, und zwar leiten diese Stoffe metallisch. Beim Magnetit[2]), $Fe_3O_4$, nimmt das Leitvermögen mit steigender Temperatur zuerst ab und erreicht bei 220° ein Minimum, um dann schnell anzuwachsen. Unter 220° deutet also die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens auf metallische Leitung hin; über 220° scheint aber das elektrolytische Leitvermögen das metallische zu übertreffen. Diese Auffassung scheint zulässig, obwohl über 220° die für die elektrolytische Leitung charakteristische Polarisation nicht beobachtet wurde; aber bei höheren Temperaturen hat es besondere Schwierigkeiten, die Polarisation nachzuweisen, da starke depolarisierende Wirkungen auftreten, wie für den Glühstift der Nernstlampe nachgewiesen ist.[3])

Abb. 41.
Abhängigkeit des elektrolytischen Leitvermögens von der Temperatur

So wie der Schmelzpunkt durch eine diskontinuierliche Änderung des Leitvermögens, sowohl des metallischen als auch des elektrolytischen, ausgezeichnet ist, so sollte eine solche Änderung auch bei den Umwandlungspunkten auftreten. Das trifft in der Tat auch für eine Reihe von Umwandlungspunkten metallischer Körper zu, und

---

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze II, S. 199. Halle a. S. 1905.
[2]) J. Koenigsberger u. K. Schilling, Ann. Phys. **32** (1910), 179.
[3]) E. Bose, Ann. Phys. [4] 9 (1902), 164.

auch für elektrolytisch leitende Körper: AgJ nach W. KOHLRAUSCH[1]) bei 145°, $Ag_2S$ bei 175° und $Ag_2Se$ bei 133° nach BAEDEKER. Während beim AgJ und $Ag_2S$ das Leitvermögen beim Überschreiten des Umwandlungspunktes mit steigender Temperatur stark ansteigt, sinkt es beim $Ag_2Se$.

### c) Das Leitvermögen bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten

Beim Eisen ist nach LE CHATELIER die Änderung des Leitvermögens beim tiefstliegenden Umwandlungspunkt nicht diskontinuierlich, wie man es für ein reines Metall zu erwarten hätte, sondern beschleunigt. Auch MORRIS[2]) und HARRISON[3]) fanden, daß der Widerstand des Eisens zwischen 760 und 900° schneller als bei tieferen und höheren Temperaturen wächst, daß dieses Anwachsen aber nur beschleunigt vor sich geht, und daß die beiden Umwandlungspunkte bei 769° und 906° nicht durch Diskontinuitäten auf der Kurve des elektrischen Widerstandes bezeichnet werden.

Umwandlungspunkte, bei denen nur ein Knick, also wohl verschiedene Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur für beide Kristallarten, aber keine Differenz des Leitvermögens beim Umwandlungspunkt selbst gefunden wird, sind die des Ni, 350°, und Sn, 161°. Nur beim Umwandlungspunkt des Tl bei 215° wächst das Leitvermögen der bei höheren Temperaturen beständigen Form diskontinuierlich an.[4])

Natürlich hat man nicht jeden Knick auf den Kurven der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur als Umwandlungspunkt anzusprechen; denn besonders bei grobkörnigen Metallen, wie beim Zn, können durch Auslösung von Spannungen bei Temperaturänderungen leicht Lücken zwischen den Kristalliten sich schließen oder bilden und dadurch Knicke vorgetäuscht werden. Die durch einen Knick auf der Kurve des Leitvermögens angezeigte Unstetigkeit in der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens muß also durch das Eintreten diskontinuierlicher Volumen- oder Wärmeinhaltsänderungen bei derselben Temperatur bestätigt werden.

Beim Schmelzen wächst der spezifische Widerstand $w$ der Metalle diskontinuierlich an. Der Widerstand des flüssigen Metalls,

[1]) W. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **17** (1882), 642.
[2]) MORRIS, Phil. Mag. [5] **44** (1897), 232.
[3]) E. P. HARRISON, Phil. Mag. [6] **3** (1902), 192.
[4]) M. WERNER, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 275.

dividiert durch den des kristallisierten, schwankt um den Wert 2, beim Bi und Sb um den Wert 0,5.[1])

| | $\frac{w_{fl.}}{w_{kr.}}$ | | $\frac{w_{fl.}}{w_{kr.}}$ |
|---|---|---|---|
| Ag | 1,74 | Zn | 2,09 |
| Cu | 2,04 | Sn | 2,03 |
| Al | 1,64 | Bi | 0,43 |
| Pb | 2,07 | Sb | 0,67 |
| Hg | 3,22 | | |

## 5. Elektronenemission

Durch ein gutes Vakuum geht auch unter hohen Spannungen ein Strom nicht hindurch. Erhitzt man in einem solchen Vakuum

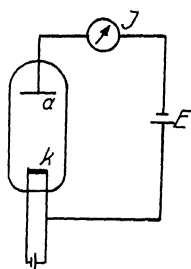



Abb. 42. Elektronenröhre

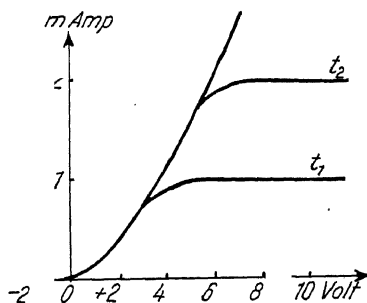



Abb. 43. Stromspannungskurven bei der Elektronenemission

einen Metalldraht, so sendet er Elektronen aus. Um ihre Zahl zu bestimmen, läßt man sie auf eine positiv geladene Elektrode laufen, wodurch ein elektrischer Strom entsteht, zu dessen Messung folgende Vorrichtung dient. Im hochevakuierten Glasrohr (Abb. 42) befindet sich der elektrisch heizbare Draht $k$, ihm gegenüber die Anode $a$, welche gegen die Glühkathode die Spannungsdifferenz $E$ hat. Das Galvanometer $J$ zeigt die Stärke des Elektronenstromes an.

Bei unveränderter Temperatur $t_1$ des Heizdrahtes $k$ wächst mit der Anodenspannung die Stromstärke in Ampere auf der Kurve $t_1$ (Abb. 43), bei der höheren Temperatur $t_2$ auf der Kurve $t_2$. Bei einer gewissen Anodenspannung wird die Stromstärke $m$ Amp. von der Anodenspannung unabhängig, weil bei dieser Stromstärke, der des Sättigungsstromes, alle vom Heizdraht ausgesandten Elektronen auf die Anode treffen.

[1]) H. Toutsumi, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 7 (1918), 93.

Die Stärke des Sättigungsstromes $J$, in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur $T$ des Heizdrahtes, wird wiedergegeben durch:

$$J = A \cdot F \cdot \sqrt{T}\, e^{-\frac{a}{T}},$$

wo $F$ die Oberfläche des Heizdrahtes, $a$ die Austrittsarbeit der Elektronen und $A$ eine Konstante bezeichnen.[1]

Die Elektronenemission wächst mit der Temperatur außerordentlich schnell an. Beim Wolfram wird sie bei 1800° merklich und ist bei 2500° auf den 1000fachen Betrag gestiegen. Beim Ag wird sie bei 900° merklich und sinkt beim Schmelzpunkt, 960°, diskontinuierlich ab. Beim Cu wurde ebenfalls eine diskontinuierliche Abnahme beim Schmelzpunkt, 1083°, gefunden.[2] Bei der Umwandlung des $\gamma$-Fe in das $\delta$-Fe nimmt die Elektronenemission ebenfalls diskontinuierlich ab, bei dem Umwandlungspunkt des $\beta$-Fe in das $\gamma$-Fe ist sie noch unmeßbar klein.[3]

Die Elektronenemission ändert sich also beim Übergange aus einem Aggregatzustande in den anderen sprungweise wie die Löslichkeit eines Gases in einem Metall (S. 65). Das Elektronengas verhält sich also wie ein Fremdgas und nicht wie der Dampf über einem Metall, dessen Druck bei Schmelz- oder Umwandlungspunkten über beiden Phasen derselbe ist.

## 6. Die Elektrolyse flüssiger Legierungen

Schickt man durch eine Mischung von Argon und Neon, die sich in einem 30 cm langen Entladungsrohr zwischen Natriumelektroden befindet, einen Gleichstrom von 1 Amp., so beobachtet man nach einiger Zeit an der Anode das fast reine Neonspektrum, an der Kathode das des Argons und dazwischen beide Spektren in verschiedenen Intensitäten. Der Gleichstrom hat also eine Trennung bewirkt.[4]

Eine Trennung der beiden Komponenten bewirkt auch der Strom, der durch eine flüssige Mischung zweier Metalle fließt.

Eine Mischung von Cd und Bi mit 65% Bi, durchflossen von einem Strom der Dichte 6 Amp./mm² bei 250°, zeigt nach 20 Stunden folgende Zusammensetzungen in den Teilstücken ihrer Länge:

| Kathode | 1,2 | 1,7 | 2,4 | 4,5 | 3,6 | 1,7 cm | Anode |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 12,7 | — | 62,0 | — | 72,6 | 78,2% Bi. | |

[1] O. W. Richardson, Jahrb. Radioaktivität **1** (1904), 300.
[2] J. Ameiser, Z. Physik **69** (1931), 111.
[3] A. Goetz, Phys. Ztschr. **24** (1923), 377.
[4] F. Skaupy, Verh. phys. Ges. **18** (1916), 220.

Das Bi wandert also zur Anode und es stellt sich ein stationäres Konzentrationsgefälle her, in dem ebensoviel Bi zur Kathode diffundiert als Bi zur Anode durch den Strom geführt wird.[1])

Die abdissoziierten Valenzelektronen fließen unter dem Potentialgefälle zur Anode. Die Metallatome kleinerer Ionisierungsspannung geben mehr Elektronen ab als die höherer Ionisierungsspannung. Diese werden vom Elektronenstrom in größerer Menge zur Anode mitgerissen als die Atome, an denen die Elektronen lockerer gebunden sind.

Für die Wanderungsrichtung gilt nach R. KREMANN im allgemeinen die Regel, daß die edleren Atome zur Anode gehen.

## 7. Die Thermokraft

In einer geschlossenen Kette, bestehend aus zwei Metallen, beginnt ein elektrischer Strom zu fließen, wenn die Temperaturen an den beiden Berührungsstellen der Metalle verschieden werden. Mit wachsender Temperaturdifferenz wächst auch die Thermokraft in Volt und mit ihr die Stromstärke.

Zur Messung der Thermokraft werden die beiden Metalle als Drähte vereinigt, ihre beiden freien Enden auf eine unveränderliche Temperatur, $t_0$, gebracht und mit den Zuleitungsdrähten des Voltmeters verbunden. Steigert man dann die Temperatur der Verbindungsstelle, $t$, und mißt die Thermokraft $E$, so erfährt man ihre Abhängigkeit von $t - t_0$.

Die Thermokraft wächst in der Regel nur in kleinen Temperaturintervallen proportional der Temperaturdifferenz, für größere kann ihre Abhängigkeit durch Gleichungen[2]) der Form:

$$E = a\,(t - t_0) \pm b\,(t - t_0)^2$$

wiedergegeben werden.

Wenn $b < 0$ und sein Wert im Vergleich zu $a$ nicht zu klein ist, so tritt schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ein Maximum der Thermokraft auf, dann hat bei zwei verschiedenen Temperaturen die Thermokraft denselben Wert. Solche Metallpaare sind zur Temperaturmessung nicht geeignet.

---

[1]) R. KREMANN, Wiener Sitzungsber. Abt. IIb **135** (1926), 265 u. 270ff.

[2]) M. AVENARIUS, Pogg. Ann. **119** (1863), 406; **122** (1864), 193 u. **149** (1873), 372.

Das Thermoelement Pt/Pt 10% Rh hat den Vorzug eines hohen Schmelzpunkts, und der positive $b$-Wert ist nicht groß; als Ersatz kann auch das Element Ni/Ni 10% Cr benutzt werden.

Um das Thermoelement vor der Einwirkung der Metallschmelze zu schützen, wird die Lötstelle der 0,2 mm dicken Drähte in ein Schutzrohr (10—15 cm Länge) aus Glas oder einer keramischen Masse gebracht, so daß die Lötstelle das geschlossene Ende des Schutzrohrs berührt. Die Berührung beider Drähte wird durch ein ganz enges dünnwandiges Röhrchen verhindert, das über den einen Draht geschoben wird. Der Vorzug des Thermoelements besteht darin, daß es die Temperatur eines kleinen Raumes angibt. Als Voltmeter werden Zeigervoltmeter mit einer Empfindlichkeit von 0,0001 Volt pro Teilstrich benutzt. Die Eichung wird durch Bestimmung der Thermokraft bei einigen bekannten Schmelzpunkten, z. B. von Sn, Zn, Sb, Ag, Au, Ni und Fe, ausgeführt. Hierzu werden die Abkühlungskurven der Eichmetalle aufgenommen, und die Voltzahlen der betreffenden Haltepunkte in Abhängigkeit von den bekannten Schmelzpunkten graphisch dargestellt. Aus dieser Eichkurve können dann für beliebige Voltzahlen die entsprechenden Temperaturen entnommen werden.

Die Thermokraft sollte sich bei den Schmelz- und Umwandlungspunkten nicht diskontinuierlich ändern, sondern die Kurven, welche ihre Temperaturabhängigkeit für je zwei Aggregatzustände wiedergeben, sollten sich bei jenen Temperaturen schneiden.

Für die Umwandlungspunkte des Tl, 225°, des Sn, 160°, und des Ni, 350°, trifft das auch zu.[1])

Auch beim Schmelzpunkt ist die Änderung der Thermokraft, $E = f(t)$, nicht diskontinuierlich, wohl aber die von $\frac{dE}{dt} = \varphi(t)$.

Bei nicht regulären Metallen hängt die Thermokraft von der Richtung im Kristall ab.[2]) Beim Zn wächst sie mit dem Winkel zur hexagonalen Hauptachse, und auf den verschiedenen Kurven $E = f(t)$ gegen Cu für gleiche Winkel wächst $E$ mit der Temperatur um so schneller an, je größer jener Winkel ist. Beim Schmelzpunkt des Zn treten Knicke auf diesen Kurven auf.[3])

---

[1]) M. Werner, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 275.

[2]) W. Thomson, Phil. Mag. [4] **11** (1856), 379 u. 433; W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1910, 534.

[3]) E. G. Linder, Phys. Rev. **29** (1927), 554.

## 8. Die magnetischen Eigenschaften der Metalle

Die metallischen Körper können die magnetischen Kraftlinien entweder in sich sammeln oder zerstreuen; die Körper, welche die Kraftlinien in sich sammeln, werden als paramagnetisch, diejenigen, welche sie zerstreuen, als diamagnetisch bezeichnet. Unter den paramagnetischen Stoffen zeichnen sich die ferromagnetischen durch eine ganz besonders hohe Fähigkeit, magnetische Kraftlinien in sich zu sammeln, aus. Bezeichnet $\mathfrak{J}$ die Intensität der Magnetisierung der Volumeneinheit durch das Feld von der Stärke $\mathfrak{H}$, so ist die Suszeptibilität $\chi$ durch das Verhältnis $\mathfrak{J}/\mathfrak{H}$ bestimmt. Bei den ferromagnetischen Stoffen nimmt die Suszeptibilität $\chi$ bei großen Feldstärken stark ab. Bei den nichtferromagnetischen Stoffen, also bei den schwach para- und bei den diamagnetischen Stoffen, ist $\chi$ aber meist unabhängig von der Feldstärke $\mathfrak{H}$. Nimmt $\chi$ auch bei solchen Stoffen mit wachsender Feldstärke ab, so ist man geneigt, auf Beimengungen eines ferromagnetischen Stoffes, besonders des Eisens oder seiner Verbindungen zu schließen.

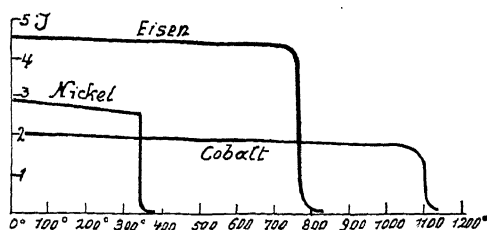



Abb. 44.
Intensität der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den ferromagnetischen Metallen Fe, Co und Ni ist $\mathfrak{J}$ für eine konstante Feldstärke, also auch $\chi$, von der Temperatur sehr wenig abhängig. Nur eine sehr geringe Abnahme von $\mathfrak{J}$ macht sich mit steigender Temperatur bemerklich. Dann aber nimmt $\mathfrak{J}$ in einem bestimmten, für jedes dieser Metalle charakteristischen Temperaturintervall ab.

In Abb. 44 ist die Abhängigkeit von $\mathfrak{J}$ bei konstanter Feldstärke von der Temperatur dargestellt. Bei allen drei ferromagnetischen Metallen tritt auf den $\mathfrak{J}$-$t$-Kurven ein Wendepunkt auf, bei dessen Temperatur die Abnahme von $\mathfrak{J}$ besonders groß ist. Die Temperatur dieses Wendepunktes liegt beim Nickel bei $350^0$, beim Eisen bei $769^0$ und beim Kobalt bei $1100^0$. Beim Verlust des Ferromagnetismus tritt beim Ni und Fe eine Umkristallisation nicht ein, die Gitter ändern sich bis auf eine außerordentlich geringe Dehnung nicht. Dementsprechend tritt auch eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften nicht auf. Die Umwandlung, welche

den Verlust des Ferromagnetismus bedingt, vollzieht sich in den Atomen, ähnlich wie im $\beta$-Messing und im Mischkristall $AuCu_3$ (vgl. Reaktionen im festen Zustande).

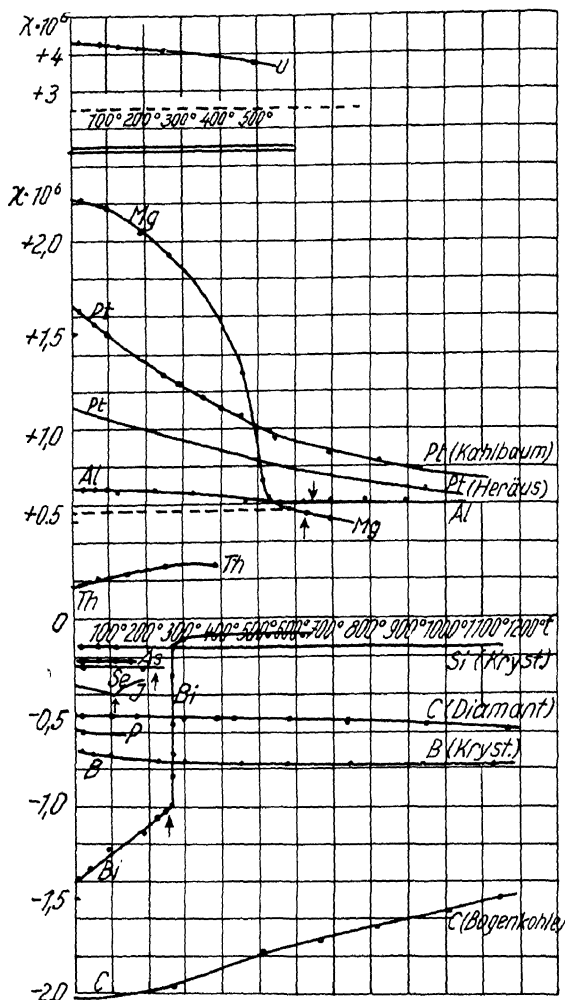



Abb. 45.
Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Metalle

Die auf gleiche Volumen bei 20⁰ bezogene Suszeptibilität $\chi$ nicht ferromagnetischer Stoffe ist in den Abb. 45, 46 u. 47 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt worden.[1])

---

[1]) K. HONDA, Ann. Phys. **32** (1910), 1057.

Beim Diamant, kristallisierten Bor, Mo, W und Os ist $\chi$ von der Temperatur bis 1100° unabhängig oder fast unabhängig. Die Kurven für Mg, Ru und Mn deuten auf einen geringen Eisengehalt

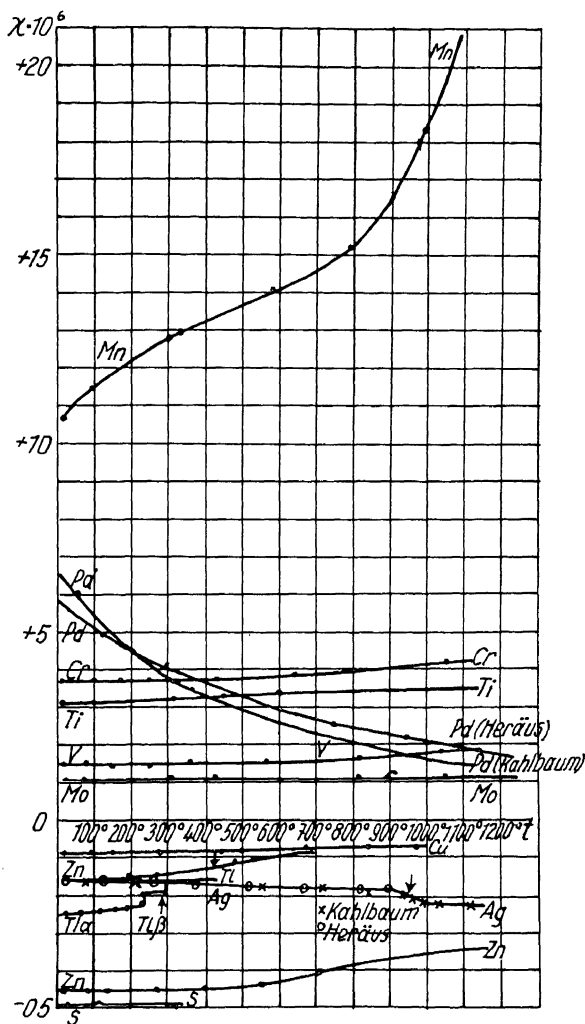



Abb. 46.
Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Metalle

dieser Metalle hin; denn $\chi$ zeigt in der Nähe der Umwandlungstemperatur des Eisens starke Abnahme bzw. beim Mn stark verminderten Anstieg mit der Temperatur; außerdem nimmt $\chi$ bei diesen Metallen mit wachsender Feldstärke stark ab.

Man sieht, daß bei den Schmelzpunkten von P, Bi, Ag, Tl, Au, Pb, Te, Sb und Sn diskontinuierliche Änderungen von $\chi$ zu verzeichnen sind. Knicke auf den $\chi$-Kurven treten bei den Schmelz-

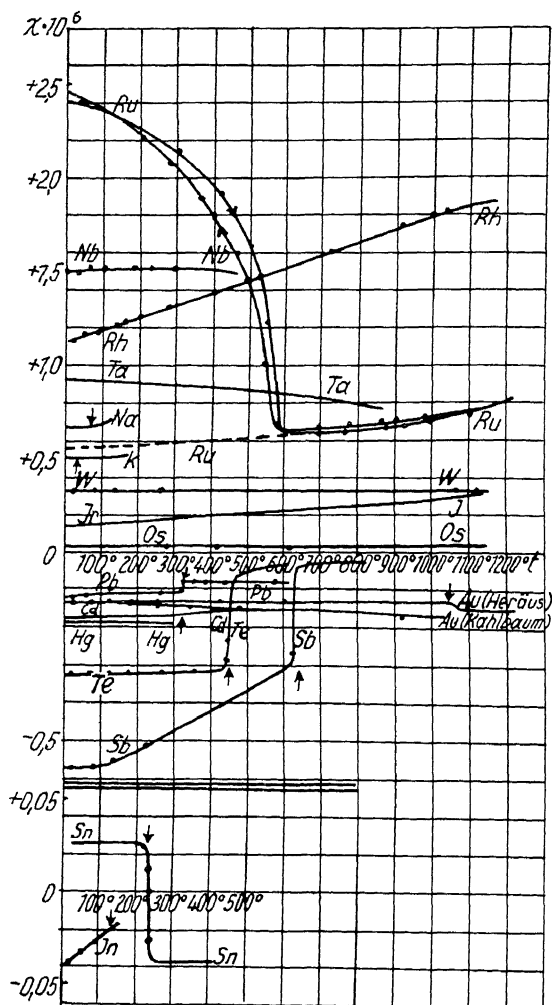



Abb. 47.
Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Metalle

punkten des Al, J, Na und Cd auf. Keinerlei Anzeichen für das Schmelzen finden sich auf den $\chi$-Linien des Mg, Se, Zn, S, K und In.

Der Umwandlungspunkt des Tl bei etwa 230° ist an einer Diskontinuität der $\chi$-Linie deutlich zu erkennen. Beim Umwandlungspunkt des Zn bei 300° ist ein Knick auf der $\chi$-Linie vorhanden,

während der Schmelzpunkt des Zn von der $\chi$-Linie nicht bezeichnet wird. Schließlich ist auf der $\chi$-Linie des Sn sein Umwandlungspunkt bei 161° nicht zu erkennen.

## 9. Die Oberflächenspannung in Metallamellen

Bei metallischen Lamellen wächst die Schrumpfungsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur sehr stark an, was auf eine starke, die Schrumpfung behindernde Reibung hinweist.

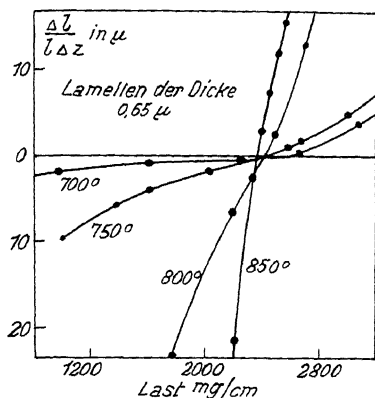



Abb. 48.
Längenänderung von Au-Lamellen bei Belastung

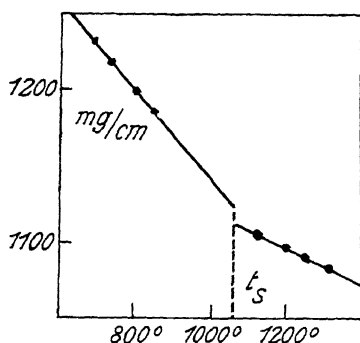



Abb. 49.
Oberflächenspannung von Gold in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit wachsender, die Lamelle dehnender Kraft nimmt bei einer bestimmten Temperatur die Schrumpfungsgeschwindigkeit ab und geht bei größeren Kräften in eine Verlängerung der Lamelle über, deren Geschwindigkeit mit dehnender Kraft anwächst. Die Kraft, bei der keine Längenänderung der Lamelle eintritt, ist das Doppelte der Oberflächenspannung. Hierdurch ist ein Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung gegeben.

Die Anfangsgeschwindigkeit der relativen Längenänderung $\frac{\Delta l}{l \Delta z}$ pro Minute einer elektrolytisch[1]) hergestellten Goldlamelle von der Dicke 0,65 $\mu$ ändert sich isotherm in Abhängigkeit von der an 1 cm hängenden Last in Milligramm, wie es Abb. 48 beschreibt. Bei 700° sind die Geschwindigkeiten der Dehnung und Schrumpfung sehr gering; mit

---

[1]) Zur Herstellung dünner Goldschichten wurde nach K. Müller [Sitz.-Ber. Akad. Berlin **25** (1925), 464] auf einem Zn-Plättchen Cu galvanisch niedergeschlagen, auf der Cu-Schicht das Au und auf diesem wieder eine Cu-Schicht. Nach dem Auflösen des Zn in Salzsäure wurden die beiden Cu-Schichten in einer 20%igen Ammoniumpersulfatlösung entfernt.

der Temperatur wachsen sie schnell an.[1]) Die Lasten, bei denen die Länge sich nicht ändert, sind gleich der doppelten Oberflächenspannung. Mit wachsender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung der Lamelle, die aus vielen kleinen Goldkristalliten besteht, ab und wächst beim Schmelzpunkt, 1063°, ein wenig, um nur 0,7%, an[2]) (Abb. 49).

Die Temperatur, bei der das Schrumpfen einer Lamelle merklich wird, wächst mit der Dicke der Lamelle an. Die Zugfestigkeit $f$ wächst mit der Lamellendicke, $d$, und nimmt mit der Temperatur ab. Die Linien $f_2 d_2$ und $f_1 d_1$ geben die Abnahme der Zugfestigkeit zweier Lamellen von den Dicken $d_1$ und $d_2$ mit wachsender Temperatur an (Abb. 50), die Linie 2 $a$ die der Oberflächenspannung beider Oberflächen der Lamelle.

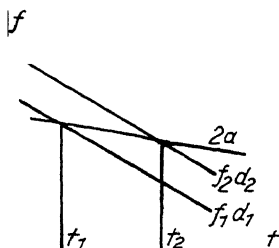



Abb. 50.
Änderung der Zugfestigkeit und Oberflächenspannung dünner Lamellen mit der Temperatur

Den Schnittpunkten der Linie 2 $\alpha$ entsprechen die Temperaturen des Beginns der Schrumpfung, $t_1$ und $t_2$, der Lamellen von der Dicke $d_1$ und $d_2$. Die Schrumpfungstemperatur nimmt mit der Dicke der Lamelle zu, was auch die Erfahrung bestätigt.

Silberlamellen schrumpfen in der Luft und in $O_2$ bei erheblich tieferen Temperaturen als in $N_2$ oder im Vakuum. Bei Goldlamellen ist dieser Unterschied beim Schrumpfen an der Luft oder im Vakuum sehr gering.[3])

Für Blattsilber beträgt die Kraft, welche das Schrumpfen verhindert, bei einer Dicke von 0,19 $\mu$ und 300° 10 g und bei einer Dicke von 0,7 $\mu$ und 403° 33 g pro 1 cm Streifenbreite.[4])

Auch auf Glas niedergeschlagene Silberspiegel schrumpfen. Zuerst bilden sich Löcher, dann ein Netzwerk, das sich zu Tröpfchen zusammenzieht.[5]) Auch die Lamellen des Zementits, eingebettet in $\alpha$-Fe, schrumpfen bei 700°, aus dem lamellaren Perlit entsteht der körnige.

Die bei höheren Temperaturen aus ihren Lösungen in Bi ausgeschiedenen Cu-Kristalle sind abgerundet, die bei tieferer Temperatur eckig (vgl. Zweistoffsysteme, die Form der primär ausgeschiedenen Kristalle).

[1]) G. Tammann u. W. Boehme, Ann. Phys. **12** (1932), 820.
[2]) Die Oberflächenspannungen des flüssigen Goldes sind bestimmt von F. Sauerwald u. W. Krause, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 353.
[3]) J. Sawai u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 119.
[4]) H. Schottky, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1912), 480.
[5]) J. Sawai u. O. Morisawa, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1928), 49.

## 10. Die Schallgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt

Nach einem von M. Reich u. O. Stierstadt[1]) angegebenen Interferenzverfahren ist es möglich, die Schallgeschwindigkeit in relativ kleinen Volumen (500 cm³) fester und flüssiger Körper zu messen. Dabei ergab sich das unerwartete Resultat, daß die Schallgeschwindigkeit $u$ beim Schmelzen auf rund den doppelten Wert zunimmt, sich also fast in derselben Weise ändert wie das elektrische Leitvermögen $\varkappa$.

| | $u$ in m/sec | | $\frac{u_{kr.}}{u_{fl.}}$ | $\frac{\varkappa_{kr.}}{\varkappa_{fl.}}$ |
|---|---|---|---|---|
| | $u_{kristall.}$ | $u_{flüssig}$ | | |
| Cd | 2665,0 | 1313,3 | 2,03 | 2,00 |
| Hg | 2673,2 | 1289,7 | 2,07 | 2,20 |
| Pb | 1350,4 | 699,6 | 1,93 | 2,07 |
| Sn | 2643,0 | 1294,7 | 2,04 | 2,15 |
| Bi | 1809,6 | 2179,6 | 0,83 | 0,45 |

## 11. Die Löslichkeit von Gasen in Metallen

A. Sieverts[2]) hat die Löslichkeit besonders von Wasserstoff in Cu, Ni, Fe und Pd bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur und bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Für konstante Temperatur ergab sich, daß die gelöste Wasserstoffmenge nicht proportional dem Druck, sondern der Quadratwurzel des Druckes zunimmt. Die bei konstantem Druck, 760 mm, gelöste Gasmenge wächst in der Regel mit steigender Temperatur. In Abb. 51 geben die Ordinaten die von 100 g Metall gelösten Mengen Wasserstoff in Milligramm an; auf der Abszissenachse sind die Temperaturen aufgetragen. Bei den Schmelzpunkten des Cu, des Fe und besonders bei dem des Ni wächst die Löslichkeit des Wasserstoffs diskontinuierlich an,

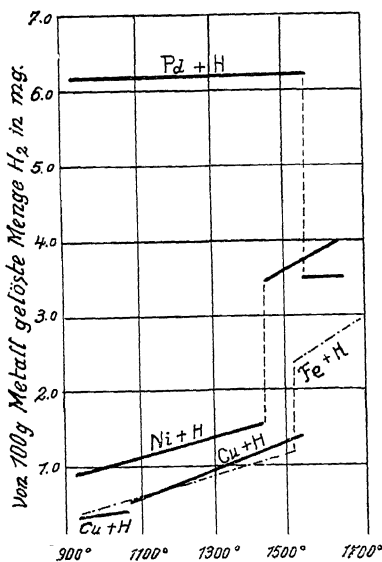



Abb. 51.
Löslichkeit von $H_2$ in Metallen

[1]) O. Stierstadt, Metallwirtsch. **11** (1932), 18 u. 32.

[2]) A. Sieverts, Z. phys. Chem. **60** (1907), 129; **74** (1910), 277; **77** (1911), 591; Ber. **43** (1910), 893.

beim Schmelzpunkt des Pd nimmt sie stark ab. Beim Eisen konnte zwischen 850 und 900° ein schnelles Anwachsen der Löslichkeit des Wasserstoffs festgestellt werden.

Wenn das Lösungsmittel seinen Zustand beim Überschreiten einer seiner Gleichgewichtskurven ändert, so ändert sich die Löslichkeit eines anderen Stoffes diskontinuierlich; wenn der gelöste Stoff schmilzt oder seine Form ändert, so tritt ein Knick auf der Löslichkeitslinie auf.

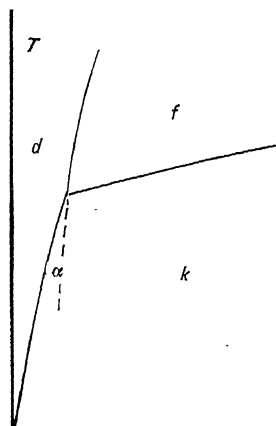
## 12. Änderungen der Eigenschaften bei den Schmelz- oder Umwandlungspunkten

Beim Schmelzpunkt schneiden sich die Dampfdruckkurven des Kristalls und seiner Schmelze, beim Umwandlungspunkt die Dampfdruckkurven der beiden Formen, die bei der Temperatur des Umwandlungspunktes miteinander im Gleichgewicht sind. Würde bei diesen Gleichgewichtstemperaturen der Dampfdruck sich diskontinuierlich ändern, so wäre es offenbar möglich, ein Perpetuum mobile zu konstruieren. In einem U-Rohr (Abb. 52) möge sich bei konstanter Temperatur über einer Schicht des kristallisierten Stoffes $k$ der Dampf vom Druck $p$ und über der Flüssigkeit $f$ der Dampf vom Druck $p_1$ befinden. Wenn $p_1 \lesseqgtr p$ wäre, so könnte man durch Öffnen oder Schließen des Hahnes $b$ den Kolben $a$ bewegen; man könnte also bei der Temperatur des Schmelzpunktes, wenn die Differenz $p_1 - p$ nicht Null wäre, beliebige Quantitäten von Arbeit gewinnen. Da aber die Konstruktion eines Perpetuum mobile erfahrungsgemäß nicht möglich ist, so wird offenbar $p_1 = p$. Da ferner die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur über dem flüssigen und kristallisierten Stoff verschieden sein wird, so werden sich die beiden Dampfdruckkurven beim Schmelzpunkt schneiden. Für die Lage der Dampfdruckkurven des Stoffes im Zustande einer Flüssigkeit und eines Kristalles bei ihrem Schnittpunkt ergibt sich die Regel, daß die Verlängerung der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit in das Zustandsfeld des Kristalles und die Verlängerung der Dampfdruckkurve des Kristalles in das Zustandsfeld der Flüssigkeit fallen muß, da man sonst zu unlösbaren Widersprüchen kommen würde (Abb. 53). Kristalle lassen sich nie überhitzen, ohne dabei zu schmelzen — Flüssigkeiten lassen sich häufig unterkühlen —, daher

Abb. 52.

kann man denselben Stoff bei ein und derselben Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes in flüssiger und in kristallisierter Form darstellen. Der Dampfdruck der Flüssigkeit ist bei derselben Temperatur größer als der des Kristalles; die unterkühlte Flüssigkeit wird also das Bestreben haben, zum Kristall zu destillieren und sich auf diesem im Kristallzustande zu kondensieren. Der Winkel $\alpha$, unter dem sich die Dampfdruckkurven eines Kristalles und seiner Schmelze schneiden, wird in erster Linie um so kleiner, je kleiner der Unterschied der Volumen der Flüssigkeit und des Kristalles im Vergleich zur Volumenänderung bei der Verdampfung ist. Da die Volumenänderung bei der Verdampfung im Vergleich zu der beim Schmelzen in der Regel außerordentlich groß ist, weil die Dampfdrucke der Flüssigkeit und des Kristalles beim Schmelzpunkt sehr klein sind, so sind die Differenzen in den Dampfdrucken der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalles sehr klein, und es hat besonders sorgfältiger Messungen bedurft, um dieselben für Wasser[1]) und Benzol[2]) nachzuweisen.

Abb. 53.
$p$, $T$-Diagramm

Für den osmotischen Druck eines Stoffes bei seinem Schmelzpunkt werden ganz analoge Verhältnisse wie in Abb. 53 betreffs der Dampfdrucke gelten. Der osmotische Druck des in Chloroform gelösten Wassers würde derselbe sein, gleichgültig, ob das Chloroform mit flüssigem Wasser oder mit Eis bei der Gleichgewichtstemperatur von Eis und an Chloroform gesättigtem Wasser in Berührung ist. Bei tieferen Temperaturen würde der osmotische Druck im Chloroform, das mit unterkühltem Wasser in Berührung ist, größer sein als in Chloroform, das sich mit Eis bei derselben Temperatur im Gleichgewicht befindet. Da ferner der osmotische Druck mit der Konzentration des gelösten Stoffes wächst, so werden die für den osmotischen Druck geltenden Beziehungen auch auf die Löslichkeit übertragbar sein. Trägt man also in Abb. 53 an Stelle von $p$ die Löslichkeit $l$ in Abhängigkeit

[1]) J. Juhlin, Ref. Z. phys. Chem. **14** (1894), 187

[2]) W. Fischer, Wied. Ann. **28** (1886), 420.

von der Temperatur auf, so würde man für das Eis und das Wasser zwei Kurven erhalten, die sich beim Schmelzpunkte des Eises schneiden, und unterhalb des Schmelzpunktes wäre die Löslichkeit des unterkühlten Wassers größer als die des Eises. Dagegen wird die Löslichkeit von Chloroform in Wasser beim Übergange in Eis diskontinuierlich abnehmen.

Was vom Dampfdruck gilt, hat für das thermodynamische Potential in weiterem Umfange Geltung. Wenn die Formen (Phasen) eines chemisch homogenen Stoffes gleiche Potentiale haben, so sind sie miteinander im Gleichgewicht. Denkt man sich für die drei Formen eines chemisch homogenen Stoffes über der $p, T$-Ebene die Flächen des thermodynamischen Potentials konstruiert, so schneiden sich diese Flächen untereinander über den Gleichgewichtskurven von Dampf und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Kristall, Dampf und Kristall, Kristall und Kristall. Über dem Zustandsfelde der Form, die in diesem Felde am stabilsten ist, liegt die ihr zugehörige Fläche des Potentials am tiefsten.[1])

Die elektromotorische Kraft der Umwandlungselemente[2]) in Abhängigkeit von der Temperatur kann immer durch zwei Kurven, die sich im Umwandlungspunkte schneiden, dargestellt werden. Solche Elemente erhält man durch Verbindung einer gesättigten Lösung eines Salzes, das einen Umwandlungspunkt hat, und einer ungesättigten Lösung desselben Salzes mittels zweier unpolarisierbarer Elektroden. Die gesättigte Lösung muß hierbei mit dem kristallisierten Salz in Berührung sein.

Auch die Kurve der elektromotorischen Kraft eines Elementes, aufgebaut aus zwei verschiedenen Metallen und zwei geeigneten Elektrolyten, in Abhängigkeit von der Temperatur würde bei dem Schmelzpunkte jedes der beiden Metalle einen Knick zeigen. Ein solcher Knick würde auch bei einem eventuellen Umwandlungspunkt jedes der beiden Metalle auftreten.

Dasselbe gilt schließlich auch für die Thermokraft bei Schmelz- oder Umwandlungspunkten. Diskontinuierlich ändern sich bei Schmelz- oder Umwandlungspunkten der Wärmeinhalt, das Volumen, der elektrische Widerstand und die Magnetisierbarkeit. Ausgenommen ist die Umwandlung beim Verlust des Ferromagnetismus, die sich in einem Temperaturintervall vollzieht.

---

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1924.

[2]) E. Cohen, Z. phys. Chem. **14** (1894), 53; E. Cohen u. G. Bredig, l. c. S. 535; J. H. van't Hoff, E. Cohen u. G. Bredig, l. c. **16** (1895), 453.

## 13. Abnorme Umwandlungen

Außer den normalen Umwandlungen, bei denen eine Umkristallisation unter diskontinuierlicher Änderung der Eigenschaften mit der Temperatur eintritt, sind noch abnorme Umwandlungen gefunden worden, bei denen eine Umkristallisation nicht nachgewiesen werden konnte; bei diesen Umwandlungen ändern sich die Eigenschaften kontinuierlich mit der Temperatur.

Wenn in den Atomen eines Kristalls eine Umwandlung eintritt, wie beim Verlust des Ferromagnetismus, so werden bei einer bestimmten Temperatur nicht alle Atome von dieser Veränderung betroffen, sondern nur ein Teil der Atome. Denn der Zustand der Atome (Schwingungsenergien usw.) ist bei derselben Temperatur nicht derselbe, sondern verschieden, und die Zahl der Atome gleicher Zustände ändert sich mit diesen Zuständen, geordnet nach ihren Beträgen, auf einer Wahrscheinlichkeitskurve. Bei wachsender Temperatur wird zuerst in einem kleinen Teil der Atome, der regellos im Gitter verteilt ist, die Veränderung eintreten, dann in einem immer größer werdenden Teil. Nachdem sich mehr als die Hälfte der Atome verändert hat, nimmt bei gleichen Temperatursteigerungen die Zahl der sich verändernden Atome ab, bis alle Atome sich verändert haben. Trägt man die Zahl der Atome, in denen die Veränderung vor sich gegangen ist, nachdem eine bestimmte Temperatur erreicht ist, in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so ändert sie sich auf der Kurve *awb* (Abb. 54). Die Zahl der Atome, in denen die Veränderung in gleichen kleinen Temperaturintervallen $dt$ vor sich geht, ändert sich auf der Kurve *cmd*, der Differentialkurve der Kurve *awb*. Der Wendepunkt *w* der Kurve *awb* liegt bei der Temperatur des Maximums *m* der Kurve *cmd*.

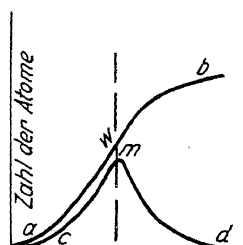



Abb. 54. Veränderungsgrad der Atome

Wenn die Änderung einer Eigenschaft $E$ proportional der Zahl der sich ändernden Atome ist, so wird die Abhängigkeit derselben von der Temperatur durch eine Kurve dargestellt, deren Ordinaten in einem bestimmten Verhältnis zu denen der Kurve *awb* stehen. Die Wendepunkte beider Kurven liegen bei derselben Temperatur. Wenn aber die Änderung der Eigenschaft mit der Zahl der sich verändernden Atomen nach einer komplizierteren Funktion erfolgt, so wird die Temperatur des Wendepunktes auf der Eigenschaftskurve verschoben.

Die beiden Arten der Umwandlung unterscheiden sich deutlich durch die Art der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Temperatur und dadurch, daß bei diskontinuierlicher Änderung der Eigenschaften eine Umkristallisation stattfindet, während sie bei der kontinuierlichen nicht auftritt.

Die Umkristallisation kann bei durchsichtigen Stoffen im Erhitzungsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols mit Sicherheit erkannt werden. Bei den undurchsichtigen Metallen ist man auf die Untersuchung geätzter Schliffe angewiesen. Diese zeigen ein polygonales Netzwerk, das bei der Kristallisation aus der Schmelze entstanden ist. Ein zweites, weniger deutliches Netzwerk muß bei der Umkristallisation bei sinkender Temperatur entstehen.

Bei dem Auftreten des Ferromagnetismus des Nickels ist die Bildung eines zweiten Netzwerkes nicht beobachtet worden, und dasselbe gilt auch für die Umwandlung des $\beta$-Messings und des $AuCu_3$.

Würde die Umwandlung an den Korngrenzen haltmachen, so wäre nur das aus der Schmelze entstandene Netzwerk zu erkennen. Da beim Wiedererhitzen der aus der Schmelze entstandenen Kristallitenkonglomerate eine Kornvergrößerung nicht stattfindet, weil die einzelnen Körner durch Zwischensubstanzschichten voneinander getrennt sind, eine unmittelbare Berührung der Körner also nicht vorhanden ist, so wird auch die Umwandlung die trennenden Schichten nicht überschreiten können und daher an den Korngrenzen haltmachen. Nach einer dauernden Formänderung treten bei hinreichender Temperatursteigerung Verschiebungen der neu gebildeten Korngrenzen ein, ein Zeichen der unmittelbaren Berührung der Körner. Aber auch in den so behandelten Stücken hat man die Spuren einer Umkristallisation infolge der Umwandlung bei der Wiederkehr des Ferromagnetismus nicht finden können. Immerhin ist die Entscheidung der Frage, ob hierbei eine Umkristallisation stattgefunden hat oder nicht, auf diesem Wege nicht sicher und der negative Befund nicht beweisend.

Nachdem aber die Röntgenanalyse der Kristalle bei Temperaturen ober- und unterhalb des Umwandlungsintervalls gelehrt hat, daß die Gitterarten bei den fraglichen Umwandlungen sich nicht ändern und daß auch die Änderung des Gitterparameters sehr gering ist, besteht ein zwingender Grund für die Annahme einer übersehenen Umkristallisation nicht. Dazu kommt, daß gerade in diesen Fällen die Änderungen der Eigenschaften mit der Temperatur sich nicht diskontinuierlich vollziehen.

Die Umwandlungen von Kristallen mit kontinuierlicher Abhängigkeit der Eigenschaften von der Temperatur sind in vielen Beziehungen ähnlich den Vorgängen im Erweichungsintervall der Gläser und denen bei der Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung. Diese beiden Vorgänge vollziehen sich ebenfalls ohne Auftreten einer zweiten Phase unter kontinuierlicher Änderung der Eigenschaften in einem Temperaturintervall. Man darf also verallgemeinernd sagen, daß die diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften an das Auftreten einer zweiten Phase gebunden ist, und daß, wenn eine zweite Phase nicht auftritt, die Eigenschaften sich kontinuierlich ändern.

Abb. 55.
Änderung der Intensität der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes beim Eisen

Im folgenden wird auf die einzelnen Fälle der Umwandlungen mit kontinuierlichen Änderungen der Eigenschaften eingegangen.

1. Umwandlungen unter Verlust des Ferromagnetismus. Die auffallendste Eigenschaftsänderung bei diesen Umwandlungen ist das Sinken der Intensität der Magnetisierung in einem gewissen Temperaturintervall. Mit wachsender Feldstärke $H$ wächst die Intensität der Magnetisierung stark an, und ihre Abnahme mit steigender Temperatur erstreckt sich mit wachsender Feldstärke auf ein wachsendes Temperaturintervall. In Abb. 55 sind für Eisen[1]) zwei Kurven der Intensität für zwei Feldstärken, $H = 17{,}2$ und $H = 37{,}2$, wiedergegeben. Bei kleineren Feldstärken liegt der Wendepunkt auf den Kurven des Verlustes der Magnetisierung bei $783^0$, bei der höheren Feldstärke bei $788^0$.

Der elektrische Widerstand[2]) ändert sich ebenfalls auf einer Kurve mit einem Wendepunkt, der bei $750^0$ liegt. Da im Eisen gelöste Fremdmetalle einen erheblichen Einfluß auf die Lage dieser Wendepunkte ausüben, so ist eine Übereinstimmung ihrer Temperaturen bei verschiedenen Beobachtern nicht zu erwarten.

Der in einem Temperaturintervall sich vollziehende Verlust der Magnetisierung wird von einer Längenausdehnung[3]) und einer Wärme-

[1]) K. Honda, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 4 (1915), 169.
[2]) A. R. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 680.
[3]) C. Benedicks, Journ. Iron and Steel Inst. 86 (1912), 242.

absorption begleitet. Diese sind aber sehr gering, daher läßt sich kaum entscheiden, ob diese Änderungen kontinuierlich oder diskontinuierlich sich vollziehen.

Für Nickel, Abb. 56, sind ebenfalls die Intensitäten der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben für zwei verschiedene Feldstärken[1]), sowie die Abhängigkeit des Widerstandes[2]) und der Längenänderung.[3]) Diese Kurven verlaufen ähnlich wie beim Eisen.

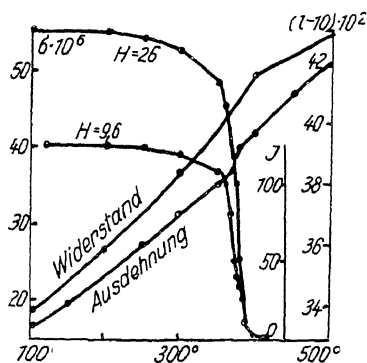



Abb. 56.
Änderung der Intensität der Magnetisierung, des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung bei Nickel

Der Ferromagnetismus ist wahrscheinlich bedingt durch eine richtbare Elektronenbahn. Die Zahl der Atome, die hierdurch ausgezeichnet sind, kann mit sinkender Temperatur nur kontinuierlich zunehmen, wenn eine Trennung in zwei Phasen nicht eintritt. Das Auftreten einer zweiten Phase ist nicht notwendig, da röntgenographische Untersuchungen[4]) gezeigt haben, daß das $\alpha$- und $\beta$-Eisen beide dem kubisch raumzentrierten Gitter angehören und daß ihre Gitterparameter sich bei der Umwandlung nicht merklich ändern. Nach H. Hanemann tritt auch im geschweißten Elektrolyteisen bei der $\alpha$-$\beta$-Umwandlung eine Gefügeänderung nicht ein. Desgleichen verändert sich beim Nickel[5]) bei der magnetischen Umwandlung weder der kubisch-flächenzentrierte Gittertypus noch der Parameter des ($\alpha$)-Nickels.

2. Umwandlung $\beta'$-$\beta$-Messing. In Zink-Kupferlegierungen mit 43—57% Cu tritt eine Umwandlung ein, die sich über ein weites Temperaturintervall erstreckt. Die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes, der Länge und des elektrischen Widerstandes von der Temperatur (Abb. 57) beziehen sich auf einen Cu-Gehalt von 51,8%. Auf den Isobaren des Widerstandes und der Längenänderung[6]) treten deutliche Wendepunkte auf, die bei 465° bzw. 455° liegen. Auf

---

[1]) K. Honda, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 4 (1915), 169.

[2]) L. Holborn, Ann. Phys. 59 (1919), 145.

[3]) E. P. Harrison, Phil. Mag. (6) 7 (1904), 626.

[4]) A. Westgren, Z. phys. Chem. 98 (1921), 181; 102 (1922), 1; F. Wever, Z. Elektrochem. 30 (1924), 376.

[5]) F. Wever, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. 3 (1922), 17.

[6]) T. Matsuda, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 11 (1922), 223.

der Isobare des Wärmeinhaltes kann nach R. RUER[1]) ein Wendepunkt auftreten, der bei 470° liegt.

3. Für die Umwandlung der Legierung $AuCu_3$ sind in Abb. 58 die Isobaren des Wärmeinhaltes[2]), der Längenänderung[3]) und des Widerstandes[3]) angegeben. Auch auf diesen Kurven treten deutliche Wendepunkte auf, die für den Wärmeinhalt bei 477°, für den Widerstand bei 492° und für die Längenänderung bei 503° liegen.

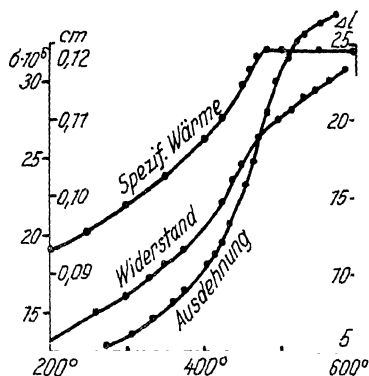



Abb. 57.
Änderung der spezifischen Wärme, des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung bei $\beta$-Messing

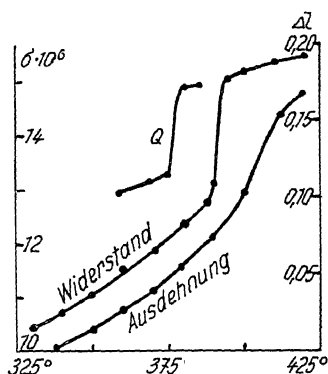



Abb. 58.
Änderung des Wärmeinhaltes, des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung bei $AuCu_3$

Nach röntgenographischen Untersuchungen[4]) sind im $AuCu_3$-Kristall die Au- und Cu-Atome nach der normalen Verteilung im kubisch-flächenzentrierten Gitter geordnet. Im Temperaturintervall der Umwandlung nähert sich diese normale Verteilung der regellosen. Ganz Analoges ist für das $\beta'$-Messing zu erwarten, aber hier läßt sich röntgenographisch der Nachweis der normalen Verteilung unterhalb des Umwandlungsintervalles nicht erbringen. Diese Verteilung ist aber sehr wahrscheinlich, weil sie in den $\beta$-Mischkristallen des Ag–Zn, die denen des $\beta$-Messings analog sind, unterhalb des Umwandlungsintervalles nachgewiesen ist.[5]) Der Grund der Umwandlung ist wohl darin zu suchen, daß zwischen den Au–Cu-Atomen oder Cu–Zn-Atomen bei Temperaturen unterhalb der Umwandlung geringe Kräfte wirken, welche bewirken, daß ein Au- mit 3 Cu-Atomen bzw.

[1]) R. RUER u. K. KREMERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 193.
[2]) G. TAMMANN u. O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 349.
[3]) G. GRUBE u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 41.
[4]) C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. 78 (1926), 439; **82** (1927), 449.
[5]) M. STRAUMANIS u. J. WEERTS, Metallwirtschaft **10** (1931), 919.

ein Cu- mit einem Zn-Atom im Gitter zusammen schwingen, so daß außer den Einzelschwingungen der Au- und Cu-Atome, bzw. Cu- und Zn-Atome, um ihre Gitterpunkte eine überlagerte Schwingung des Komplexes 1 Au–3 Cu (bzw. Cu–Zn) stattfindet. Mit steigender Temperatur schwinden diese überlagerten Schwingungen in einem gewissen Temperaturintervall, wodurch die kontinuierlichen Änderungen der Eigenschaften bedingt sind.

# D Das chemische Verhalten der Metalle

## 1. Die Reaktionen der Metalle mit Elektrolyten

Für diese Reaktionen ist maßgebend die Stellung des Metalls in der galvanischen Spannungsreihe. Das Potential eines Metalles, das in die Lösung eines seiner Salze taucht, ist bestimmt durch den Ausdruck:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Hier bedeutet $P$ eine dem Metall eigentümliche Konstante, die Lösungstension, $p$ den osmotischen Druck der Ionen des Metalles in der Lösung, $R$ die Gaskonstante, $T$ die absolute Temperatur, $n$ die Wertigkeit, mit der das Metall in Lösung geht und $F =$ 96500 Coulombs. Bei unveränderlicher Temperatur wächst also das Potential mit abnehmendem osmotischen Druck der Ionen; infolgedessen hat man die Potentiale verschiedener Metalle bei gleichem osmotischen Druck ihrer Ionen im Elektrolyten zu vergleichen, z. B. bei $p = 22{,}4$ Atm., also bei einer Ionenkonzentration von 1 Mol. Ionen im Liter bei 0°.

Ordnet man die Metalle nach der Größe ihrer Potentiale in Lösungen, die jener Bedingung entsprechen, so erhält man folgende Reihe, in der die Ionenart angegeben ist, als die das Metall in Lösung geht.

| | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $Zn^{\cdot\cdot}$ | $Cr^{\cdot\cdot}$ | $Fe^{\cdot\cdot}$ | $Cd^{\cdot\cdot}$ | $Tl^{\cdot}$ | $Co^{\cdot\cdot}$ | $Ni^{\cdot\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volt | − 1,55 | − 0,76 | − 0,56 | − 0,43 | − 0,40 | − 0,32 | − 0,29 | − 0,22 |

| | $Pb^{\cdot\cdot}$ | $Sn^{\cdot\cdot}$ | $H^{\cdot}$ | $Cu^{\cdot\cdot}$ | $Ag^{\cdot}$ | $Hg^{\cdot\cdot}$ | $Au^{\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volt | − 0,12 | − 0,10 | 0,00 | + 0,34 | + 0,80 | + 0,86 | + 1,5 |

Die Spannung eines Elementes, das aus zwei Metallen besteht, die in Lösungen ihrer Salze tauchen, welche je 1 Mol Ionen pro Liter enthalten, ergibt sich sofort durch Subtraktion ihrer Potentiale.

Nach der Spannungsreihe sollten von einem beliebigen Metall alle in der Spannungsreihe ihm folgenden gefällt werden, das trifft aber nicht immer zu. Wohl werden die Metalle der zweiten Reihe

durch jedes der ersten Reihe gefällt, aber an Stelle der Fällung eines der Metalle der ersten Reihe durch ein ihm vorangehendes tritt häufig Wasserstoffentwicklung auf, der dann die Bildung eines Niederschlages des hydratischen Oxydes des zu fällenden Metalls folgt. Die Metallsalze sind in der Lösung zum Teil in Säure und Hydroxyd gespalten, hydrolysiert, der edlere Wasserstoff wird entwickelt, die Lösung weniger sauer, bis das Hydroxyd sich auszuscheiden beginnt.

Die galvanische Spannungsreihe beschreibt auch das Verhalten der Metalle zu Wasser, die dem Wasserstoff vorhergehenden Metalle sollten das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Metallhydroxydbildung zersetzen, aber beim Cr, Co und Ni ist die zu erwartende Wasserstoffentwicklung bei $20^0$ nicht wahrzunehmen. Diese Metalle verändern sich elektrochemisch an der Luft und im Wasser, sie werden passiv.

Aus den Lösungen von Säuren entwickeln nur die Metalle, welche unedler als $H^{\cdot}$ sind, Wasserstoff. Bei $20^0$ ist die Wasserstoffentwicklung an den passiv werdenden Metallen Cr, Ni und Co nicht zu erkennen, sie wird aber bei $100^0$ besonders am Cr stürmisch.

Auf der Oberfläche eines Metalles, das unedler ist als Wasserstoff, z. B. Fe, werden Metalle, die unedler sind als Fe, dieses vor den Folgen der Wasserzersetzung schützen. In der galvanischen Kette Zn | Wasser | Fe geht das Zn in Lösung und $H_2$ belädt das Fe, wodurch es vor der Oxydation geschützt wird. Dagegen würden edlere Metalle das Fe nicht nur nicht schützen, sondern sogar zu seiner Zerstörung durch Rostbildung beitragen. In der Kette Fe | Wasser | Sn geht Fe in Lösung, und das Sn belädt sich mit $H_2$. Da sich auf verzinktem und verzinntem Eisenblech immer Stellen finden, an denen das Wasser mit dem Fe in Berührung kommen kann, wenn sie z. B. dem Regen ausgesetzt werden, so wird ein verzinntes Eisenblech durch Rostbildung schnell unansehnlich, während ein verzinktes sein ursprüngliches Aussehen lange behält.

## 2. Die Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren

Die Auflösungsgeschwindigkeit der unedleren Metalle in Säuren kann im allgemeinen leicht durch das in einer kurzen Zeit entwickelte Volumen Wasserstoff gemessen werden. Bezeichnet man dieses pro Minute entwickelte Volumen mit $\frac{dv}{dz}$, so wird die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche des Metallstückes und

proportional der in jedem Momente vorhandenen Säurekonzentration sein. Da zu Beginn der Auflösung die Säurekonzentration am größten ist, so sollte auch $\frac{dv}{dz}$ zu Beginn seinen größten Wert haben und proportional der Zeit abnehmen. Für nichtmetallische Stoffe, z. B. für Marmor, trifft das auch zu; die Geschwindigkeit der $CO_2$-Entwicklung ist hier bei konstanter Oberfläche proportional der Zeit. Aber bei Metallen, z. B. Zn, verläuft die Auflösung in verdünnten Säuren (0,1-n) anfangs mit sehr geringer Geschwindigkeit, wächst bis zu einem sehr ausgesprochenen Maximum und nimmt dann ab, weil die Säurekonzentration abnimmt. Das abnorme Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionszeit tritt nur bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf und ist wohl hauptsächlich durch Bildung einer Wasserstoffbelegung der Metalloberfläche bedingt. Später macht sich der beschleunigende Einfluß der Lokalelemente geltend. Es häufen sich mit vorschreitender Auflösung die edleren Beimengungen auf der Oberfläche, der $H_2$ gelangt auf ihnen zur Entwicklung und das unedlere Metall geht in Lösung. Diese von DE LA RIVE herrührende Auffassung ist von PALMAER und ERICSON-AURÉN[1]) in folgender Weise formuliert worden.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung $\frac{dv}{dz}$ cm³/min wird proportional der treibenden elektromotorischen Kraft des Lokalelementes, dem spezifischen Leitvermögen $\varkappa$ der sauren Lösung, und umgekehrt proportional der Widerstandskapazität des Lokalelementes sein. Für Zn ergibt sich bei 18° das Potential zu $0{,}77 - 0{,}0288 \log \frac{C_{Zn^{\cdot\cdot}}}{C^2_{H^{\cdot}}}$. Für Lösungen, die im Liter 1 Mol $Zn^{\cdot\cdot}$ und 1 Mol $H^{\cdot}$-Ionen enthalten, wird der Quotient unter dem log gleich 1, das Potential des Zn, $\pi_{Zn}$, also 0,77 Volt. An einem Pb-haltigen Zn entwickelt sich der $H_2$ an den als Lokalelement wirkenden Pb-Partikeln. Die Wasserstoffentwicklung an einer Pb-Kathode tritt nicht bei dem Potential des Pb, sondern erst bei einer erhöhten Spannung $\pi_{Ü}$, der sogenannten Überspannung, bei 0,64 Volt, ein. Die treibende Kraft der $H_2$-Entwicklung beträgt also für $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ und $C^2_{H^{\cdot}} = 1$ 0,77 — 0,64 Volt und die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung

$$\frac{dv}{dz} = 7{,}52 \frac{\varkappa}{C} \cdot (\pi_{Zn} - \pi_{Ü}) .$$

[1]) T. ERICSON-AURÉN, Z. anorg. Chem. **27** (1901), 209; T. ERICSON-AURÉN u. W. PALMAER, Z. phys. Chem. **39** (1902), 1; **45** (1903), 182.

Die Berechnung der Widerstandskapazität $C$ der Lokalelemente ist nicht ausführbar, weil hierzu die Dimensionen der Pb-Teilchen und ihre Verteilung auf der Oberfläche des Zn bekannt sein müßten. Die Theorie der Lokalelemente wird durch folgende Erfahrungen bestätigt. Um einen in Zn eingeschmolzenen Cu- oder Pt-Draht oder um ein Graphitplättchen im Gußeisen bildet sich bei der Einwirkung von Säuren ein Krater. Schon sehr kleine Mengen von edleren Metallen, gelöst im unedleren Grundmetall, beschleunigen die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung außerordentlich stark, dagegen wirken Metalle, gelöst in edlerem Grundmetall, verzögernd, und edlere Metalle, gelöst im Grundmetall, üben auf den Lösungsvorgang in schnell wirkenden Lösungsmitteln, wie den Lösungen der Persulfate und des $H_2O_2$, einen schwach verzögernden Einfluß aus.[1])

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zn in 0,5 n-Salzsäure wird durch 0,001% Au, gelöst im Zn, fast verdoppelt. Auch kleine Mengen von Cu und Fe, 0,005%, gelöst in besonders reinem Zn, verdoppeln seine Auflösungsgeschwindigkeit.

Für besonders reines Zn ist die Auflösungsgeschwindigkeit in einem großen Überschuß von Säure unabhängig von der Zeit:

$$\frac{dv}{dz} = a\,.$$

Durch edle, in Zn gelöste Metalle wächst sie linear mit der Zeit $z$ an:

$$\frac{dv}{dz} = a + b\,z\,,$$

weil die Zahl der wirksamen Lokalelemente auf der Oberfläche proportional der Zeit zunimmt. Würde jedes durch Auflösung des Zn auf die Oberfläche gelangende edlere Atom ein Lokalelement bilden, so müßte der Einfluß geringer Mengen edlerer Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit noch viel größer sein als gefunden. Der größte Teil der an die Oberfläche kommenden edleren Atome verliert seinen metallischen Kontakt mit ihr und kann daher keine Lokalelemente bilden. Nur die Anhäufungen der edleren Atome, die im Zn nach statistischer Verteilung vorhanden sind, verbleiben längere Zeit in metallischem Kontakt, an ihnen mögen sich die einzelnen frei gewordenen Atome sammeln, wodurch die Elektroden der Lokalelemente vergrößert werden, die Widerstandskapazität abnimmt, was zu einem Anwachsen von $\frac{dv}{dz}$ proportional der Zeit führen kann.

[1]) G. Tammann u. F. Neubert, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 225.

Die Konstante $b$ ist proportional der Wirkung der Lokalelemente, mit der Konzentration des edleren Metalls im unedleren wächst $b$ sehr stark an, weil mit ihr die Wahrscheinlichkeit der Anhäufungen der edleren Atome stark zunimmt.

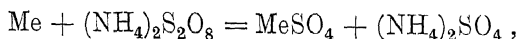
Die Auflösungsgeschwindigkeit des Al mit 0,1% Fe in 0,5 n-Salzsäure wächst mit der Zeit linear an, $\frac{dv}{dz} = b\,z$. Das weist darauf hin, daß die des reinen Al sehr klein ist. Mit wachsendem Zusatz vom Si nimmt $b$ sehr stark ab, auf 0,1 seines Wertes. Das im Al gelöste Si verwandelt sich bei der Auflösung des Al in $SiO_2 \cdot x\,H_2O$[1], welches eine kräftige Schutzwirkung ausübt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Al in 0,5 n-NaOH-Lösung ist unabhängig von der Zeit, dasselbe gilt für Si-haltiges Al, dessen Auflösungsgeschwindigkeit mit wachsendem Si-Gehalt stark zunimmt.

Für die Auflösungsgeschwindigkeit des Fe in 3 n-$H_2SO_4$-Lösungen gilt gleichfalls die Beziehung $\frac{dv}{dz} = b\,z$. Ein Zusatz von 0,01% Au vergrößert $b$ auf fast das Zehnfache. Dagegen wirken Zusätze von Kohlenstoff zu Elektrolyteisen auf $\frac{dv}{dz}$ nur sehr wenig ein, erst wenn der Zusatz 0,9% C überschreitet, beginnt eine schnelle Zunahme von $\frac{dv}{dz}$. Der Zementit wirkt also nicht als Lokalelement, seine galvanische Spannung ist wohl von der des Fe nicht merklich unterschieden. Bei technischen Stählen, die außer C noch geringe Beimengungen von Si, P, S und Ni enthalten, ist $\frac{dv}{dz}$ sehr viel größer als beim Elektrolyteisen und dessen Kohlenstoffstählen mit weniger als 0,9% C.

Zusätze, welche unedler als das Grundmetall sind, verringern die Auflösungsgeschwindigkeit, weil die Atomgruppen des unedleren Metalls auf der Oberfläche die Lösungselektroden bilden, während der Wasserstoff sich auf dem Grundmetall abscheidet, wodurch dieses teilweise geschützt wird. Ein Zusatz von 0,02% Al zum Zn wirkt schon merklich verzögernd und ebenso ein Zusatz von Mg zum Al.

Die Lösungen von Persulfaten lösen Zn, Cd, Fe und Cu schnell ohne Gasentwicklung nach der Gleichung:

$$Me + (NH_4)_2S_2O_8 = MeSO_4 + (NH_4)_2SO_4\,,$$

sie bewirken Kornfelderätzung mit orientiertem Ätzschimmer. Da jedes Persulfatmolekül, welches auf die Oberfläche des Metalles trifft,

---

[1]) W. Köster u. F. Müller, Z. Metallk. **19** (1927), 52.

in Reaktion tritt, so kann die Reaktion durch Wirkung von Lokalelementen nicht mehr beschleunigt werden. Dementsprechend ändert sich $\frac{dv}{dz}$ beim Zn und Fe durch Zusatz von Cu nicht oder nimmt sogar ein wenig ab, weil die Diffusion des Persulfates durch den Cu-Staub auf der Oberfläche behindert wird.

## 3. Das Verhalten unedlerer Metalle zu Säurelösungen unter erhöhtem Druck[1])

Bringt man unedle Metalle in Säurelösungen, die sich in druckfesten Gefäßen befinden, so wächst mit der Zeit der Druck durch die

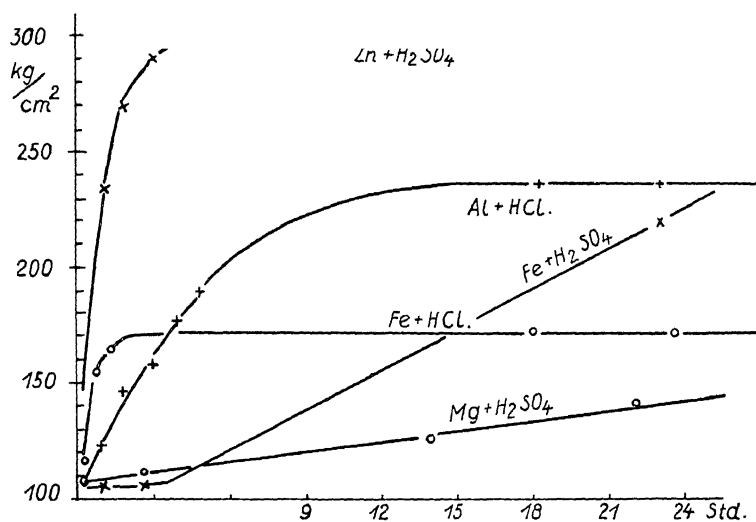



Abb. 59.
Auflösung von Metallen in Säuren unter Druck

$H_2$-Entwicklung. Abb. 59 gibt die Resultate einer Reihe von Versuchen bei 30° wieder. Beim Zn und Fe ändert sich der Druck wegen Aufhörens der $H_2$-Entwicklung schon nach 3 Stunden nicht mehr merklich.

Dieses Aufhören der $H_2$-Entwicklung in der Säurelösung ist nicht bedingt durch Erschöpfung der Lösung, auch nicht durch Bildung einer das Metall umgebenden, gasförmigen $H_2$-Schicht, sondern durch eine Passivierung der Metalle.

Bei kleinen Drucken werden Fe und Zn durch geringe Auflösung des an ihnen entwickelten $H_2$ unedler, bei höheren Drucken aber edler.

Abb. 60 gibt für Zn in einmolarer $H_2SO_4$ bei 15° die Änderung des Druckes $p$ mit der Zeit, und die der Spannung $\varepsilon$ des Zn gegen Hg.

[1]) G. Tammann u. K. Bochow, Z. anorg. u. allg. Chem. **169** (1928), 33.

Nach etwa 2 Tagen ändert sie sich nicht mehr, nachdem sie um 0,43 Volt edler geworden ist als die der Wasserstoffelektrode gegen Hg. Der Widerstand $\Omega$ nimmt hierbei auf das Dreifache zu, weil $H^+$- durch $Zn^{++}$-Ionen ersetzt werden. Wäre dieser Ersatz vollständig geworden, so hätte der Widerstand auf das 11 fache steigen müssen, es ist also nur $^1/_3$ der Säure verbraucht worden. Wenn das Zn-Stück sich mit einer noch so dünnen gasförmigen $H_2$-Schicht umgeben hätte, so wäre der Widerstand ganz außerordentlich angestiegen.

Abb. 60.
Änderung von Druck, Spannung und Widerstand von Zn in $H_2SO_4$ mit der Zeit

Ähnliches gilt für die Wirkung von Säuren auf Fe und Al.

Die Spannung der Wasserstoffelektrode ($H^+|Pt$) wird durch wachsenden Druck zu unedleren Werten verschoben, durch eine Drucksteigerung auf 3000 kg/cm² um 0,09 Volt, die eines unedleren Metalls infolge von Passivierung durch den an ihr sich entwickelnden Wasserstoff aber stark zu edleren Werten. Diese Passivierung der unedlen Metalle verschwindet während oder bald nach der Drucksenkung.

## 4. Die Passivität

Die Wasserzersetzung durch unedle Metalle wird durch Schichten schwer löslicher Hydroxyde stark behindert. Aluminium würde Wasser stürmisch zersetzen, wenn nicht auf ihm ein Hydroxyd sich bilden würde, welches es vor der Berührung mit dem Wasser schützt. Da die Hydroxyde der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich sind, so ist ihre stürmische Einwirkung auf Wasser verständlich.

Die Bildung von sichtbaren Schutzschichten bei der Einwirkung von Wasser auf Metalle ist recht verbreitet. Durch Zusatz von Fremdmetallen, die schützende Hydroxydschichten bilden, kann die Schutzschicht des Grundmetalls zuweilen so verfestigt werden, daß eine merklich größere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers erzielt wird. So erhöht ein Zusatz von Mn zu Mg dessen Widerstandsfähigkeit ganz erheblich.

Es gibt aber auch Fälle, in denen eine Schutzschicht, kenntlich am veränderten Reflexionsvermögen des Metalls, sich nicht bildet und das Metall doch passiv wird, sich wie ein edles verhält. Es sind zu unterscheiden Metalle, die von selbst an der Luft oder in sauerstoffhaltigem Wasser passiv, spontan edel werden, von solchen, die nur nach einer Behandlung mit starken Oxydationsmitteln oder Einwirkung anodisch sich entwickelnden Sauerstoffs diese Veränderung zeigen. Zur ersten Gruppe gehört das unedle Cr, zur zweiten das Fe. Ni und Co zeigen schwache spontane Passivierung. Bei der Passivierung ohne Änderung des Reflexionsvermögens wird das galvanische Potential positiv von der Größenordnung des des Au oder Pt, aber dieses Potential ist nicht beständig, besonders beim Fe. Hat man ein Stück Fe durch Behandeln mit anodischem Sauerstoff edel gemacht, so fällt es entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe Cu nicht aus seiner Lösung. Die Cu-Fällung tritt aber sofort ein, sobald das Fe seine Passivität verloren hat, und das kann nach sehr verschiedenen Zeiten eintreten.

Die spontane Passivierung ist eine sehr wertvolle Eigenschaft des Cr, und bemerkenswert ist es, daß in Mischkristallen mit Fe die Fähigkeit der Selbstpassivierung mit dem Überschreiten eines Chromgehaltes von 15—20% eintritt. Fe–Cr-Mischkristalle mit mehr als 20—25% Cr rosten nicht. Auch der bekannte nicht rostende V 2 A-Stahl aus Fe, Ni und Cr verdankt diese Eigenschaft der Selbstpassivierbarkeit der Cr-Atome seiner Oberfläche.

Die Passivierung ohne Änderung des Reflexionsvermögens des Metalls kann auf die Bildung einer Sauerstoffbelegung zurückgeführt werden, bei der Sauerstoffmoleküle sich an den Metallatomen verankern, wobei diese in ihrem Gitterverbande verbleiben. Es bildet sich hierbei eine Zwitterverbindung, die noch nicht Oxyd ist, da ihre Metallatome noch an die der tieferen Netzebenen gebunden sind, die aber nach außen hin das edlere Potential der Oxyde zeigt. Bei dem spontan sich passivierenden Cr ist diese Zwitterschicht besonders stabil, und die Cr-Atome sind sogar imstande, den ihnen auf der Ober-

fläche benachbarten Fe- oder Ni-Atomen die Fähigkeit zur Passivierung zu erteilen und die passive Schicht zu stabilisieren.

## 5. Metallkorrosion

Das Cu, welches edler als das H-Ion ist, vermag Wasser nicht zu zersetzen und löst sich auch in $O_2$-freien Säuren nicht auf, aber der Sauerstoff greift das Cu direkt an, daher löst sich Cu in $O_2$-haltigen Säuren und schwärzt sich in $O_2$-haltigem Wasser. Obwohl das Cu elektrochemisch zu den edlen Metallen gehört, so wird es seiner Oxydationsfähigkeit wegen nicht zu den edlen Metallen gerechnet. Die auf ihm durch Oxydation gebildeten Schichten von $Cu_2O$, $Cu(OH)_2$ und basischen Carbonaten schützen das Cu wenig durch Bildung einer grünen Bedeckung, die mit zunehmender Dicke für Wasser und $O_2$ undurchlässiger wird.

Das Fe sendet als elektrochemisch unedles Metall $Fe^{++}$-Ionen ins Wasser, welche $H^{+}$-Ionen verdrängen. Es bildet sich also am Fe eine Wasserschicht mit $Fe^{++} + 2\,OH^{-}$, deren Konzentration nicht unerheblich werden kann. Gerät $O_2$ in diese Schicht, so entsteht $Fe(OH)_3$, welches sehr viel schwerer löslich ist als $Fe(OH)_2$, und scheidet sich als brauner Niederschlag aus. Da dieser Niederschlag nicht auf dem Metall selbst entsteht, sondern in der Flüssigkeit, dicht an der Oberfläche des Metalls, so haftet er auch schlecht am Metall und schützt das Metall vor weiterem Rosten wenig.

Unter stark alkalischen Lösungen wird das Fe viel leichter passiv, wahrscheinlich, weil das Fe in ihnen sich nicht mit Wasserstoff belädt und auch das $Fe(OH)_2$ in alkalischen Lösungen schwerer löslich als im Wasser ist.

Da Fe im harten Zustand sich in Säuren schneller löst als im weichen, so werden Nieten im harten Zustande schneller angegriffen als die sie umgebenden, bei der Vernietung weich gebliebenen Teile. Auch bei der Einwirkung von Laugen entstehen in den durch Bearbeitung hart gewordenen Teilen leichter Risse als in den weich gebliebenen.[1])

Über die Vorgänge beim Rosten des Eisens ist es kürzlich zu einer Diskussion gekommen[2]), welche folgende Versuche betrifft: Taucht eine Elektrolyteisenplatte in Wasser oder eine Salzlösung

---

[1]) H. Buchholz, Die Chemische Fabrik 1931, S. 413.

[2]) U. R. Evans, Die Korrosion der Metalle. Zürich 1926. S. 100ff.; Korrosion und Metallschutz **6** (1930), 74, 173; E. Maass u. E. Liebreich, Korrosion und Metallschutz **6** (1930), 49, 103, 172; E. Liebreich, Z. phys. Chem. A **155** (1931), 123.

teilweise ein, und wird sie oben von Luft bespült, so entsteht dicht unterhalb der Wasserlinie eine wenig angegriffene Zone, und nach unten zu wird die Platte angegriffen.

Bringt man einen Tropfen Salzlösung auf eine blank polierte Elektrolyteisenplatte, so entsteht in der Mitte des Tropfens eine stark angegriffene Zone, die von einem wenig angegriffenen Ring umgeben wird.

Nach Evans sollen diese Erscheinungen auf eine Passivierung des Eisens durch Sauerstoff zurückzuführen sein, die Teile der Platte, an welcher der Sauerstoff schneller diffundiert, werden edler, und zwischen ihnen und den noch aktiven Teilen entsteht ein Lösungsstrom.

E. Liebreich macht dagegen geltend, daß die beschriebenen Erscheinungen in Abwesenheit von Sauerstoff auch auftreten. In Abwesenheit von Sauerstoff wird der untere Teil der Platte unedler als der dicht unter der Wasseroberfläche liegende. Durch Aufnahme von Wasserstoff, der beim Eintauchen des Eisens in Wasser entsteht, wird das Eisen unedler.[1] Nach Liebreich sollen sich die unteren Teile der Platte stärker mit Wasserstoff beladen als die oberen, weil die Abdiffusion des Wasserstoffes an den unteren Teilen durch eine absinkende Schicht von gelöstem $Fe(OH)_2$ behindert wird.

Auch bei dem Tropfenversuch kann es sich nicht um eine Passivierung des Eisens unter dem Tropfenrande handeln, denn auch in Abwesenheit von Sauerstoff, in einer $N_2$- oder $H_2$-Atmosphäre, tritt dasselbe Ätzbild auf, das durch Strömungen im Tropfen bedingt wird; werden diese behindert, indem das Eisen mit dem Wassertropfen in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre gebracht wird, so wird das Eisen gleichmäßig durch den Tropfen angegriffen.

Das Al sollte nach seiner Stellung in der galvanischen Spannungsreihe Wasser stürmisch zersetzen. Es bedeckt sich aber an der Luft sofort mit einer für $O_2$ und Wasserdampf schwer durchlässigen Haut, welche es gut schützt. Wenn aber diese Haut von Säuren oder Alkalien gelöst wird, so tritt die Auflösung des Al ein.

Zur Bekämpfung der Metallkorrosion bedeckt man die unedlen Metalle mit Anstrichen oder mit anderen Metallen. Der Schutz durch Verchromung beruht auf der Fähigkeit des unedlen Cr, an der Luft von selbst (spontan) passiv zu werden.

[1] F. Förster, Abhandlg. d. Bunsen-Gesellschaft 2 (1909), 28.

Wenn durch Legieren eines unedlen Metalls mit kleinen Mengen eines anderen eine gut haftende Oxydhaut entsteht, so hat dieses Verfahren vor dem der künstlichen Bedeckung mit Schutzschichten den Vorteil, daß bei Verletzung der Schutzschicht diese von selbst wieder entsteht.

Außer der Wasserzersetzung der elektrochemisch unedlen Metalle, die durch im Wasser gelöste Salze beschleunigt, aber auch verzögert werden kann, kommt für die Metallkorrosion noch die Wirkung einer schwachen Säure, der im Wasser gelösten Kohlensäure, in Betracht. Durch Bildung von schützenden Deckschichten aus Carbonaten kann sie sogar nützlich wirken.

Der im Wasser gelöste Sauerstoff gehört wohl zu den schnell wirkenden Agenzien, wie die Salze der Perschwefelsäure, d. h. jedes der $O_2$-Moleküle, welches auf die Oberfläche der unedlen Metalle trifft, tritt in Reaktion, wobei auch $H_2O_2$ entsteht, ein ebenfalls schnell wirkendes Oxydationsmittel. Da viele hydratische Schutzschichten für $O_2$ durchlässig sind, so ist gerade der gelöste Sauerstoff von starker Wirkung auf die unedlen Metalle, während der Sauerstoff trockner Luft eine sehr geringe Wirkung ausübt, weil bei $20^0$ schon die dünnste nicht hydratische Oxydschicht, die sich auf jedem unedlen Metall sofort bildet, für $O_2$ ganz außerordentlich wenig durchlässig ist.

## 6. Die Anlauffarben von Metallen[1])

Bekanntlich treten beim Erhitzen von Metallen an der Luft Anlauffarben auf. Die Reihenfolge dieser Farben ist im allgemeinen die, welche Luftschichten wachsender Dicke zeigen. Die Metalle überziehen sich also, soweit sie Anlauffarben zeigen, mit dünnen Oxydhäuten, deren Verdickungsgeschwindigkeit aus der Änderung der Anlauffarben mit der Zeit bestimmt werden kann.

Bekanntlich entstehen die Farben der Anlaufschichten durch Auslöschung gewisser Farben durch Interferenz der beiden von der Oberfläche der Anlaufschicht und von der darunterliegenden Metallschicht reflektierten Strahlen. Zerlegt man das von einem anlaufenden Ni-Plättchen reflektierte Licht spektral, so rückt bei der Anlauffarbe Rot in den violetten Teil des Spektrums ein dunkler Streifen, der sich mit zunehmender Dicke der Anlaufschicht nach dem roten Ende verschiebt. Durch die Verschiebung dieses Interferenzstreifens entstehen die Farben erster Ordnung. Nach dem Verschwinden des

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 78.

Streifens am roten Ende wird am violetten Ende ein zweiter dunkler Streifen sichtbar.

Die Bedingung der Interferenz beider reflektierten Strahlen ist:

$$m \lambda = 2 n y .$$

$m$ ist die Ordnungszahl des Streifens, $\lambda$ seine Wellenlänge, $y$ die Dicke und $n$ der Brechungsexponent der Anlaufschicht. Das Produkt $n y$ entspricht der der Anlaufschicht äquivalenten Luftschichtdicke, für deren Dicken und Farben es Tabellen gibt.

Auf Ag, Cu und Pb entstehen in verdünntem Joddampf bei gewöhnlicher Temperatur Anlauffarben. Die Geschwindigkeit der Verdickung der zusammenhängenden Schichten von AgJ oder $PbJ_2$ kann leicht verfolgt werden. Wenn die Konzentration des Joddampfes durch Überleiten von Luft, die eine bestimmte Menge Jod enthält, an der Oberfläche eines Ag-Plättchens unverändert gehalten wird, so wird die Verdickungsgeschwindigkeit der AgJ-Schicht, $\frac{dy}{dt}$, umgekehrt proportional der Dicke $y$ der schon vorhandenen AgJ-Schicht sein.

Wenn die an die Ag-Oberfläche gelangenden $J_2$-Moleküle sofort mit dem Ag reagieren, so ist das Konzentrationsgefälle des $J_2$ in der AgJ-Schicht umgekehrt proportional ihrer Dicke $y$, und da die in der Zeiteinheit diffundierende Jodmenge proportional dem Konzentrationsgefälle ist, so ist sie auch umgekehrt proportional der Dicke der AgJ-Schicht $y$.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p}{y} . \tag{1}$$

Dementsprechend gilt für die Schichtdicke $y$ und die Zeit $t$ die Beziehung:

$$y^2 = 2 p t . \tag{2}$$

Die Dicken der AgJ-Schicht liegen auf dem positiven Ast einer Parabel, deren Scheitel mit dem Nullpunkt der $y, t$-Koordinaten zusammenfällt, und deren Symmetrieachse die $t$-Achse ist.

Beobachtet man von Minute zu Minute an derselben Stelle des in einem jodhaltigen Luftstrome befindlichen Ag-Plättchens dessen Farbe, so kann man auf Grund dieser Beobachtungen die Dicke einer Luftschicht, welche dieselben Farben zeigt, den Tabellen Landolts 1905, Tab. 186, S. 610 entnehmen. Dividiert man diese Dicke durch den Brechungsexponenten des AgJ 2,27, so erhält man die Dicken der AgJ-Schichten in folgender Tabelle:

| Zeit in Minuten | Farbe | Dicke der Luftschicht in $\mu\mu$ | Dicke der AgJ-Schicht in $\mu\mu$ gefunden | berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | indigo | 282 | 124 | 125 |
| 2 | gelbgrün | 409 | 178 | 176 |
| 3 | rot | 490 | 216 | 216 |
| 4 | blau | 570 | 247 | 249 |
| 5 | grün | 650 | 286 | 279 |
| 6 | gelbgrün | 680 | 299 | 305 |
| 7 | falbes gelb | 720 | 319 | 330 |
| 8 | purpur matt | 780 | 335 | 353 |
| 9 | meergrün | 870 | 383 | 374 |
| 12 | graurot | 996 | 440 | 432 |

Berechnet man mit $2p = 155{,}5 \cdot 10^{-10}$ mm für die in der Tabelle angegebenen Zeiten die Dicke der AgJ-Schichten, so ergeben sich die in der Spalte „berechnet“ angegebenen Werte. Die Dicke der AgJ-Schicht ändert sich also mit der Zeit nach obiger parabolischer Gleichung.

Die parabolische Verdickung der Anlaufschicht in Abhängigkeit von der Zeit gilt nur für die Einwirkung von $Cl_2$-, $Br_2$- oder $J_2$-haltiger Luft auf Ag, Cu und Pb. Der Anlauf der Metalle in Luft infolge der Bildung oxydischer Schichten vollzieht sich nach einem anderen Gesetz.[1] Dieses Gesetz lautet:

$$t = a\,e^{b\,y} - a \tag{3}$$

und

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab}\,e^{-by}. \tag{4}$$

In diesen Gleichungen bezeichnet $a$ eine von der Temperatur unabhängige Konstante. Die Konstante $b$ bestimmt die Verzögerung der Verdickung der Oxydhaut bei wachsender Zeit $t$ und hängt ihrerseits nach einem Exponentialgesetz von der Temperatur ab. Für den Beginn der Reaktion, $y = 0$, ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit zu:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab}. \tag{5}$$

Die geometrische Bedeutung von $a$ ist folgende. Trägt man auf der Abszissenachse die Logarithmen von $t$ auf und als Ordinaten die Werte von $y$, so erhält man für jede Temperatur eine Gerade, welche alle die Achse $\log t$ beim Werte $\log a$ schneiden (Abb. 61). Trägt man dagegen auf der Abszissenachse die Werte $t$ auf (Abb. 62), so erhält man für jede Temperatur eine Exponentialkurve. Diese Kurven schneiden sich in ein und demselben Punkte. Der Abstand

[1]) W. Köster u. G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 196.

dieses Punktes vom Nullpunkt des Koordinatensystems ist gleich $a$. In Abb. 61 entsprechen die Werte $\log t$ den Werten von $t$ in Abb. 62, und die Werte von $y$ sind in beiden dieselben.

Aus Gleichung (3) ergibt sich:

$$b = \frac{\ln(t+a) - \ln a}{y}, \tag{6}$$

$b$ ist also der Tangens des Winkels, unter dem eine der Geraden der Abb. 61 die $y$-Achse schneidet.

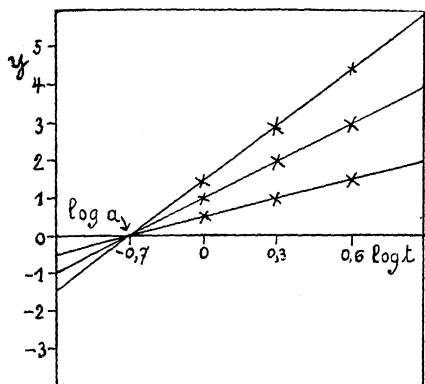
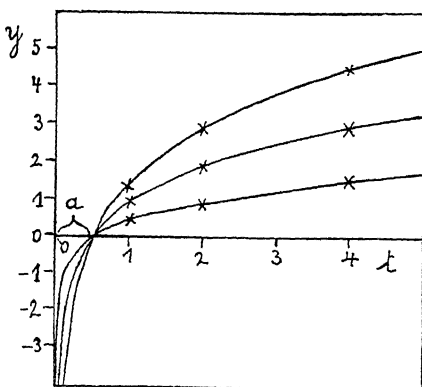



Abb. 61 Abb. 62

Während $a$ sich von der Temperatur als unabhängig erwies, ändert sich $b$ mit der Temperatur nach einem Exponentialgesetz; dasselbe lautet:

$$b_T = b_{T_0} e^{-c(T-T_0)}. \tag{7}$$

Über die Geschwindigkeit der die Anlauffarben bedingenden chemischen Reaktionen sagen beide Gesetze nicht mehr aus, als daß diese Geschwindigkeit sehr groß ist. Für die Verdickungsgeschwindigkeit folgt aus dem ersten Gesetz, daß sie im ersten Moment bei Abwesenheit der Schicht des Reaktionsproduktes unendlich groß ist [s. Gleichung (1)]; und aus dem zweiten Gesetz folgt, daß, wenn sie auch nicht unendlich groß ist, sie doch im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Agens durch die Schicht des Reaktionsproduktes außerordentlich groß wird, da in Gleichung (5) $a$ und $b$ zwei echte Brüche sind.

Abb. 63 beschreibt den Anlauf des Fe in Luft. Die den Anlauffarben entsprechenden Dicken einer Luftschicht sind in Abhängigkeit vom $\log t$ dargestellt. Die Temperaturen, bei denen sich

das Anlaufen vollzog, sind den logarithmischen Geraden beigeschrieben. Diese Geraden schneiden sich auf der Achse $\log t$ beim Wert 0,001 Minuten. $a$ ist also von der Temperatur unabhängig, und $b$ ist gleich dem tang. des Winkels, den die betreffende Gerade mit der $y$-Achse bildet. $b$ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Gleichung: $b = 4{,}4\, e^{-0{,}00867\,[T-(280+273)]}$ wiedergegeben.

Die Verdickung der Oxydschichten auf den Metallen wird dadurch außerordentlich verzögert, daß die Sauerstoffkonzentration von Schicht zu Schicht in der Oxydhaut vermindert wird. Der Wert $b$ kann als Schwächungskoeffizient der Sauerstoffkonzentration

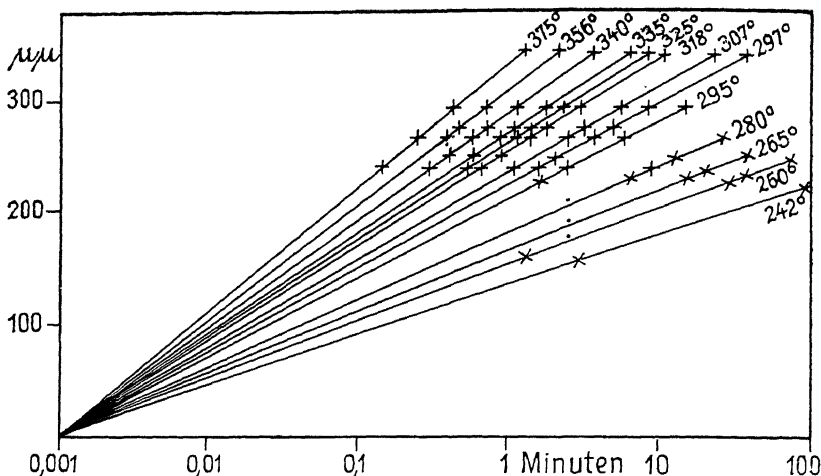



Abb. 63.
Oxydischer Anlauf von Fe

in der Oxydhaut aufgefaßt werden. So wie die Intensität des Lichtes in einem absorbierenden Medium von Schicht zu Schicht geschwächt wird, so wird auch die Sauerstoffkonzentration in einer oxydischen Haut von Schicht zu Schicht um den gleichen Bruchteil $b$ geschwächt.

Aus dem Verlauf der Verdickung der Oxydschichten bei höheren Temperaturen kann man auf diesen Verlauf bei tieferen Temperaturen mit Hilfe der angegebenen Gleichungen schließen. Die Exponentialgleichungen für $b$ in Abhängigkeit von der Temperatur gestatten die Extrapolation von $b$ auf gewöhnliche Temperatur (15°); und da $a$ sich von der Temperatur als unabhängig erwies, so kann man die Zeit berechnen, in der bei 15° eine Oxydschicht von bestimmter Farbe entsteht. In der folgenden Tabelle sind die Zeiten in Jahren berechnet, nach denen sich auf verschiedenen Metallen

die erste deutlich sichtbare Färbung, das erste Gelb, in trockener Luft bilden würde. Dem ersten Gelb entspricht eine Luftschicht von 164 $\mu\mu$; dividiert man diese durch den Brechungsexponenten des betreffenden Oxydes, so erhält man die Dicke der Oxydschicht, die das erste Gelb hervorruft.

Tabelle 4

| Metalle | Jahre | Anfangs-geschwindigkeit $\mu\mu$ pro Minute | Sekunden |
|---|---|---|---|
| Pb | 90 | 219 | 0,42 |
| Zn | $31 \cdot 10^2$ | 104 | 0,88 |
| Cd | $19 \cdot 10^5$ | 778 | 0,13 |
| Cu | $6 \cdot 10^8$ | 89 | 1,11 |
| Sn | $36 \cdot 10^8$ | 856 | 0,15 |
| Fe | $25 \cdot 10^{17}$ | 2712 | 0,05 |
| Ni | $475 \cdot 10^{17}$ | 146 | 0,95 |

Ferner sind in der Tabelle die Anfangsgeschwindigkeiten $\frac{1}{a\,b}$ für 15° in $\mu\mu$ pro Minute angegeben. Würde die Oxydschicht die Einwirkung des Sauerstoffs nicht behindern, so würde bei 15° in 1 Minute das Fe alle deutlich sichtbaren Anlauffarben durchlaufen haben, und auch auf dem Cu würde gleich nach einer Minute das erste Gelb erscheinen. Ungeachtet dieser hohen Anfangsgeschwindigkeit würde es doch außerordentlich lange dauern, bis bei 15° das erste Gelb zu beobachten wäre.

In der dritten Spalte ist die Zeit in Sekunden angegeben, in der der Anlauf einer Luftschicht von $14 \cdot 10^{-7}$ mm entspricht. Diese Zeit würde ungefähr der Bildung der ersten Raumgitternetzebene des Oxydes entsprechen.

Aus den Versuchen bei höherer Temperatur ist zu folgern, daß die Metalle, mit Ausnahme der nicht oxydabeln, im trocknen Sauerstoff sich fast momentan mit einer Oxydschicht überziehen, die, obwohl sie sehr dünn ist, doch die Metalle vor der Oxydation so weit schützt, daß ihre Weiteroxydation für uns unmerklich wird. In trockner Luft sollten die Metalle bei 15° auch nach mehreren Jahren keine Anlauffarben zeigen, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

In wasserdampfhaltiger Luft bei 15° geht die Veränderung der Metalle sehr viel schneller als in trockner Luft vor sich; die trockene Oxydation ist mit der feuchten nicht zu verwechseln.

Vom Sauerstoffgehalt der $O_2$–$N_2$-Gemische ist bei derselben Temperatur die Lage und Neigung der Geraden der Abb. 63 un-

abhängig, und zwar gilt diese Unabhängigkeit von 100—0,5% $O_2$ sowohl für Fe als auch für Ni. Dasselbe gilt auch für das Anlaufen in reinem $O_2$, hier ändert sich die Neigung der Geraden erst, nachdem der Druck unter 2 mm gesunken ist, und zwar beginnen dann die $a$-Werte zu- und die $b$-Werte abzunehmen.[1])

Die Farbe, die ein abgeschreckter Stahl beim Anlassen annimmt, dient zur Unterscheidung des Grades des Anlassens. Diese Farbe hängt vor allem von der Ofentemperatur und weniger von der Erhitzungsdauer ab und daher auch von der Masse und Form der zu erhitzenden Stücke, sie ist aber vom $O_2$-Gehalt des Ofens bis zu fast verschwindenden $O_2$-Gehalten unabhängig.

Die Erzeugung von Anlauffarben ist ein Mittel zur Sichtbarmachung des Feingefüges von Fe-Legierungen. Wachsender Ni-Gehalt verzögert stark die Dickenzunahme der Anlaufschicht (Meteoreisen). Zementit ($Fe_3C$) läuft langsamer an als Ferrit, und Eisenphosphid noch langsamer als Zementit.

Aber auch die einzelnen Ferritkörner laufen mit verschiedener Geschwindigkeit an, wenn von ihnen der Schleifstaub durch vorsichtiges Behandeln mit verdünnten Säuren entfernt wurde. Bilder solcher Schliffe in natürlichen Farben hat P. Goerens[2]) veröffentlicht. Die Anlauffarbe ein und desselben Ferritkornes ist dieselbe, die verschiedener Körner kann verschieden sein. Wenn zwei verschieden gefärbte Körner einander benachbart sind, so fällt die Färbungsgrenze mit der Grenze der beiden Körner zusammen; blaue, violette und orangefarbene Felder sind scharf gegeneinander abgegrenzt.

Die Aufeinanderfolge der Anlauffarben wird bei gleicher Sauerstoffkonzentration durch den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Oxydschicht bestimmt. Dieser sollte in einer isotropen Oxydschicht auf allen Ferritkörnern derselbe sein, und daher sollten alle Ferritkörner gleich gefärbt sein. Wenn aber die Oxydschicht anisotrop ist und ihre kristallographische Orientierung durch die des Ferritkorns, auf dem sie liegt, bestimmt wird, so kann der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in den verschieden orientierten Oxydschichten ein verschiedener sein, und die Folge hiervon wäre eine verschiedene Färbung der verschieden orientierten Ferritkörner.

Der Anlauf der Metalle in Abhängigkeit von der Zeit verläuft nach zwei verschiedenen Gesetzen. Die Halogene wirken auf Cu

---

[1]) E. Schröder, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 179.

[2]) P. Goerens, Einführung in die Metallographie. 2. Aufl. Halle 1915.

und Ag nach dem parabolischen Gesetz, der Sauerstoff auf Ni und Fe nach dem logarithmischen. Der Anlauf des Cu an der Luft folgt angenähert dem logarithmischen Gesetz und weist auch sonst noch manche Abnormitäten auf.

Die Anlaufgeschwindigkeit nach dem parabolischen Gesetz wächst mit der Konzentration des Halogens in der Luft stark an, wird aber von der Temperatur wenig beeinflußt. Die Anlaufgeschwin-

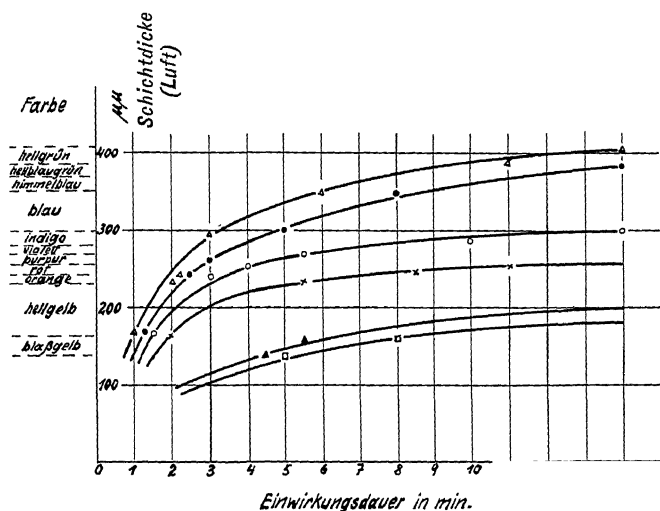



Abb. 64.

Fe-Si-Bleche auf Eisenplatte erhitzt

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ▲ 0,72 % Si | Probe 1 | | × 3,36 % Si | Probe 4 | |
| ● 1,42 % „ | „ 2 | | △ 4,15 % „ | „ 5 | |
| ○ 2,26 % „ | „ 3 | | □ 4,70 % „ | „ 6 | |

digkeit an der Luft nach dem logarithmischen Gesetz ist von der Konzentration des Sauerstoffs in weiten Grenzen unabhängig, wächst aber mit der Temperatur nach einer exponentiellen Gleichung an.

Der Anlauf des Cu in $H_2S$-haltiger Luft vollzieht sich nach dem parabolischen, der in $Na_2S$-Lösung nach dem logarithmischen Gesetz.[1])

Der Anlauf des Fe an der Luft wird durch in ihm gelöstes Al, Sn oder Si stark verzögert. Dadurch werden diese Legierungen mit wachsendem Gehalt an Zusätzen oxydationsbeständiger als das Fe und die C-Stähle und zur Herstellung von Feuerungsrosten geeignet.[2])

[1]) K. Fischbeck, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 261.

[2]) G. Tammann u. G. Siebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 297.

Abb. 64[1]) gibt den Einfluß verschiedenen Si-Gehaltes, gelöst im Fe, auf die Anlauffarben und die Dicken der Oxydschichten bei 400° in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Mit wachsendem Si-Gehalt nehmen die Schichtdicken nach gleichen Zeiten stark ab.

Durch Messung der Verschiebungsgeschwindigkeit des Interferenzstreifens erster Ordnung läßt sich das logarithmische Gesetz beim Anlauf des Ni viel genauer prüfen als durch die visuelle Schätzung der Anlauffarbe. Die Verschiebung des Interferenzstreifens läßt sich mit einem Fehler von 2—4 $\mu\mu$ der Wellenlänge des Lichtes, also bis auf 0,5—1 $\mu\mu$ der Oxydschichtdicke oder der Anlagerung von 5 bis 10 Atomschichten auf ihr durchführen.[2])

## 7. Die Pyrophorität

Wenn die Oxyde oder Oxalate des Fe oder Ni bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reduziert werden und dann im Wasserstoff auf 20° abgekühlt werden, so erglühen sie bei Luftzutritt, während nach einer Reduktion bei höheren Temperaturen das Erglühen bei Luftzutritt nach dem Abkühlen nicht eintritt.

Auch aus den Amalgamen von Mn, Cr, Mo und U können nach dem Abdestillieren des Hg unter vermindertem Druck pyrophorische Pulver erhalten werden[3]), auch durch elektrische Zerstäubung von Metallen in flüssigem Argon sind pyrophore Pulver herzustellen.[4])

Man hat geglaubt, daß in den feinverteilten Metallpulvern besondere reaktionsfähige Modifikationen vorliegen. Aber schon Magnus[5]) war der Ansicht, daß nur die große Oberfläche der feinen, schwarzen Pulver ihre schnelle Oxydation bedingt. Zur Stützung dieser Ansicht weist er darauf hin, daß bei erhöhter Temperatur die Metallteilchen zusammenbacken, die Oberfläche also verkleinert wird und damit die Pyrophorität verschwindet. Behindert man das Zusammenbacken der Metallteilchen, indem man z. B. zu Eisenoxyd Tonerde innig beimengt, so kann man die Reduktion des Eisenoxydes durch Wasserstoff bei erheblich höheren Temperaturen vornehmen, als ohne jenen Zusatz, und erhält doch ein pyrophores Fe.

Ein während der Reduktion in Ruhe verbleibendes Eisenoxydpulver wird bei der Reduktion unter 530° pyrophorisch, über 536°

[1]) F. Körber, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 267.

[2]) G. Tammann u. G. Siebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 149.

[3]) A. Guntz, Bull. Soc. chim. (3) **7** (1892), 275.

[4]) F. Fischer u. F. Schröter, Ber. **43** (1910), 1454.

[5]) G. Magnus, Pogg. Ann. **3** (1825), 81.

nicht pyrophor. Rührt man das Oxyd während der Reduktion gleichmäßig um, so kann man die Reduktionstemperatur, bei der Pyrophorität auftritt, auf 370° senken, weil durch das Umrühren das Zusammenbacken begünstigt wird.[1])

Die Temperatur von 530—540°, bei der durch Zusammenbacken der Fe-Teilchen ihre Pyrophorität verschwindet, stimmt mit der überein, bei der im kompakten Fe die Struktur der Kaltbearbeitung in die körnige durch Wachsen des Kornes übergegangen ist und die veränderten elastischen Eigenschaften wiedergekehrt sind.

## 8. Die Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen auf metallischen Oberflächen[2])

Die Erscheinungen bei der Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen auf metallischen Oberflächen weisen darauf hin, daß auf den Metallen unsichtbare, feste Schichten liegen, welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertröpfchen stark herabsetzen. Wenn diese Häute durch gewisse Lösungsmittel entfernt werden, so steigt die Ausbreitungsgeschwindigkeit ganz außerordentlich stark an. Auf harten Metallplättchen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit immer größer als auf weichen. Dieser Unterschied bleibt auch unter verdünnten Säuren bestehen. Diese lösen die auf den Metalloberflächen sitzenden festen Häute zum Teil und erhöhen dadurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit stark.

### a) Der Verlauf der Ausbreitung

Flüssigkeitstropfen breiten sich auf den Oberflächen fester Körper entweder schnell aus, indem sie die ganze Oberfläche überziehen, wie Alkohol auf Glas, oder die Ausbreitung geht nur bis zu einer bestimmten Grenze vor sich, indem der Randwinkel an der Grenze ein ganz bestimmter wird, wie bei Wasser auf einer nicht besonders gereinigten Glasplatte und auf Metallen, oder eine Ausbreitung findet nicht statt, wenn die Flüssigkeit die Oberfläche nicht benetzt, wie beim Quecksilber auf Glas.

Bei der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf Silber oder einigen anderen Metallen werden folgende Erscheinungen beobachtet. Beim Aufbringen eines Quecksilbertropfens auf eine mit Alkohol gereinigte Silberplatte kehrt sich das Vorzeichen des Randwinkels momentan um (Abb. 65a). Der zuerst kugelförmige Tropfen

---

[1]) G. Tammann u. N. Nikitin, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 201.

[2]) G. Tammann u. O. Dahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 37; G. Tammann u. F. Arntz, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 45.

hat sich in Abb. 65b zu einem linsenförmigen Körper umgeformt, von dem aus sich eine sehr dünne Quecksilberschicht bei langsamer Abflachung des linsenförmigen Körpers über die Oberfläche des Silbers zu ziehen beginnt. In Abb. 65c ist dieses Ausbreitungsstadium des Tropfens wiedergegeben. An den inneren linsenförmigen Körper, die Kuppe *d d*, schließt sich eine dünne Quecksilberschicht *d e*, der Hof. In der Nähe der Kuppe bei *d* ist dieser Hof glänzend von flüssigem Quecksilber bedeckt, während der Hof gegen seinen Rand hin matt erscheint. Eine scharfe Grenze zwischen dem glänzenden und dem matten Teil läßt sich

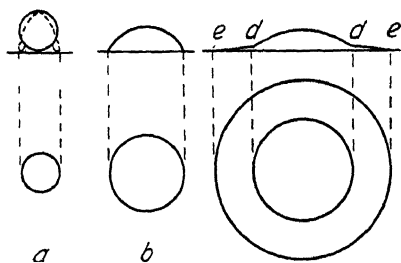



Abb. 65.
Ausbreitung eines Hg-Tröpfchens

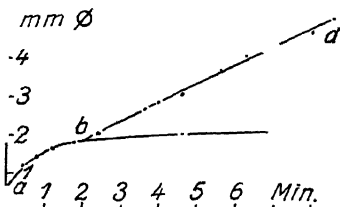



Abb. 66.
Ausbreitung von Hg auf Ag

Man kann diese Erscheinung in folgender Weise deuten. Die Kuppe und der sie umgebende Hof entsteht durch Aufrollen einer die Metalloberfläche bedeckenden Haut. Diese Haut behindert die Bildung eines linsenförmigen Körpers bis zum Rande *e e*. Die Ausbreitung des Quecksilbers im matten Teil des Hofes geht nicht durch Fließen unter dem hydrostatischen Druck wie im linsenförmigen Körper vor sich, sondern durch ein Hineinziehen des Quecksilbers zwischen die Haut und die metallische Oberfläche. Im glänzenden Teil des Hofes liegt eine dünne Schicht von flüssigem Quecksilber unter der das Metall bedeckenden Haut. Im matten Teil ist diese flüssige Schicht nicht vorhanden. Da das Quecksilber auch in das Metall hineindiffundiert, so muß das flüssige Quecksilber von der Oberfläche verschwinden, und zwar von dem Kreise um die Kuppe, bei dem die Menge des zufließenden gleich ist der Menge des ins Metall diffundierenden Quecksilbers.

1. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes ist stationär

Den zeitlichen Verlauf der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf hartem Silber an der Luft zeigt Abb. 66. Der Durchmesser des Hofes in Abhängigkeit von der Zeit ist durch die Gerade *b*—*d*

und der der Kuppe durch die Kurve $a$—$b$—$c$ wiedergegeben. Man sieht, daß nach 2 Minuten die Hofausbreitung mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt.

Solange eine Kuppe von flüssigem Quecksilber auf der Oberfläche von Plättchen von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium und Zink vorhanden ist, solange ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes auf diesen Plättchen stationär.

### 2. Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf hartem Silber unter Wasser

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit $v$ in mm/Min. eines Quecksilbertropfens auf hartem Silber unter Wasser wächst mit der Temperatur $t$ linear nach der Gleichung

$$v = 0{,}20 + 0{,}0045\, t$$

an.

### 3. Der Einfluß der Tropfengröße auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit

Wenn die Ausbreitung des Hofes durch Randkräfte an der Hofgrenze bedingt ist, dann muß die Ausbreitungsgeschwindigkeit unabhängig von der Tropfengröße sein. Das trifft auch für die Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen mit Durchmessern von 0,3—1 mm auf harten Silberplättchen zu.

### 4. Der matte Teil des Hofes bewegt sich in den obersten Schichten des Metalls

Auf ein Silberplättchen wurde ein Kreisring von Zaponlack gezogen und in den Mittelpunkt dieses Ringes ein Quecksilbertropfen gebracht. Der Abstand zwischen dem inneren Rande des Zaponlackringes und dem Quecksilbertropfen kann so gewählt werden, daß der Hof schon eine konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit erreicht hat, bevor er an den Zaponlackring stößt. Unter dem durchsichtigen Zaponlackring breitet sich

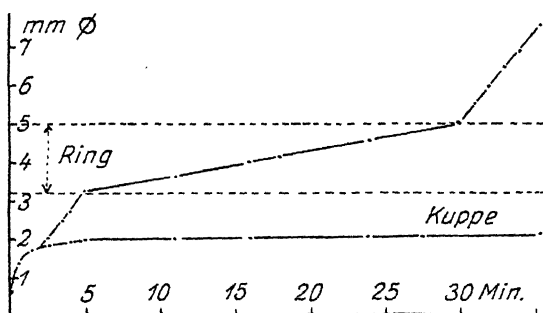



Abb. 67.

der Hof auch mit konstanter, aber kleinerer Geschwindigkeit als zuvor aus, wie aus Abb. 67 zu ersehen ist. Und wenn schließlich der Hof aus dem Ring heraustritt, so wächst seine Geschwindigkeit bis fast auf die ursprüngliche, bevor der Hof unter den Ring trat.

Der Lackring sitzt auch, nachdem das Quecksilber zwischen ihm und dem Metall sich ausgebreitet hat, fest auf dem Metall. Er läßt sich weder verschieben noch leichter abreißen als zuvor. Er schwimmt also nicht auf dem Quecksilber. Die Ausbreitung vollzieht sich also in den obersten Schichten des Metalls.

### b) Unsichtbare Schichten auf Metalloberflächen

Metalle, deren Oberflächen mit Oxydschichten bedeckt sind, werden bekanntlich von Quecksilber nicht benetzt. Wenn diese Schichten zerstört werden, so tritt die Benetzung durch Quecksilber ein, und das Quecksilber drängt sich zwischen die Oxydschicht und die Metalloberfläche.

1. Bekanntlich werden blanke Flächen von Eisen, Nickel und Aluminium von Quecksilber nicht benetzt. Nach P. W. Brigdman[1]) findet aber eine Benetzung statt, wenn diese Metalle unter Quecksilber gebrochen werden. Wenn sie dagegen an der Luft gebrochen und dann sofort unter Quecksilber gebracht werden, dann haben die Bruchflächen ihre Benetzungsfähigkeit verloren, da sich in kurzer Zeit auf ihnen eine Schutzschicht bildet. Dieser Befund stimmt mit der Bildungsgeschwindigkeit der ersten Gitternetzebene des Oxyds überein, die aus der Temperaturabhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit von Eisen und Nickel an der Luft extrapoliert bei $20^0$ für Eisen gleich 0,05 Sek., für Nickel gleich 0,95 Sek. ist.[2]) Die Häute, welche Eisen, Nickel oder Aluminium bedecken, müssen dünner als 75 $\mu\mu$ sein, denn sonst müßte auf diesen Oberflächen das Gelb erster Ordnung erscheinen.

2. Bringt man einen Quecksilbertropfen auf ein Goldplättchen, so breitet sich derselbe ähnlich wie auf Silber aus (vgl. Abb. 66). Auch hier bildet sich mit der Zeit ein Hof und eine vom Hof scharf begrenzte Kuppe aus. Es muß also auf dem Gold sich eine Haut befinden, die von dem Quecksilber aufgerollt wird und die Quecksilberkuppe zusammenhält. Auch unter verdünnten Säurelösungen

---

[1]) P. W. Brigdman, Proc. of Americ. Acad. of Arts and Sciences **46** (1911), 334.

[2]) G. Tammann u. W. Köster, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 220.

beobachtet man eine ganz ähnliche Ausbreitung mit Hof und Kuppenbildung. Bringt man aber ein Goldplättchen, auf dem sich ein Quecksilbertropfen mit seinem Hof ausbreitet, unter eine 5 n-Salzsäure, so breitet sich die Kuppe sofort über das ganze Plättchen aus. Die auf der Goldoberfläche liegende Haut, welche die Hofausbreitung veranlaßt, wird durch Salzsäure, die konzentrierter ist als 5-normal, gelöst, und nach ihrer Entfernung breitet sich das Quecksilber auf dem Metall mit großer Geschwindigkeit aus, wobei es zu einer Hofbildung nicht kommt, wie bei Alkohol auf Glas oder bei anderen Flüssigkeiten, welche die Oberfläche fester Körper benetzen und die auf ihnen vorhandenen adsorbierten Schichten bei ihrer Ausbreitung lösen.

3. Aus den Hauchbildern, die besonders von L. Moser[1]) und E. Waidele[2]) untersucht worden sind, folgt, daß auf allen festen Körpern sich Gasschichten befinden. Unter diesen können noch feste Häute fremder Stoffe liegen.

4. Die Existenz unsichtbarer Schichten auf Metallen wird bestätigt durch den Vergleich der Dicke der Anlaufschicht, abgeleitet aus ihrer Farbe, $d_f$, und der Dicke, abgeleitet aus der Gewichtszunahme durch Bildung der Anlaufschicht, $d_g$. Schichten von der Dicke unter 100 $\mu\mu$ werden auf Metallen durch Änderung der Farbe nicht sichtbar. Bildet sich zwischen einer solchen Schicht und dem Metall eine Anlaufschicht, so wird die Dicke $d_f$ durch die zuvor unsichtbare Schicht vergrößert. Wenn $d_f = d_g$ wäre, so folgt, daß weder auf der oxydischen Anlaufschicht noch auf der ursprünglichen Oberfläche des Metalls fremde Schichten vorhanden sind.

Die Differenz $d_f - d_g$ wird nur dann der Dicke der auf der ursprünglichen Metalloberfläche befindlichen Schicht entsprechen, wenn die Dicke der ursprünglich auf dem Metall vorhandenen Schicht während des Anlaufes sich nicht ändert. Die Differenz $d_f - d_g$ ergab sich im Mittel für Cu zu 91, für Fe zu 85 und für Ni zu 98 $\mu\mu$.[3])

Auf einem zuvor mit $H_2$ bei 200° behandelten Cu-Plättchen, das darauf bei 230° der Wirkung von $O_2$ bei einem Druck von 1 mm Hg ausgesetzt wurde, war eine unsichtbare Schicht nicht mehr vorhanden, denn hier wurde $d_f = d_g$ gefunden.[4])

[1]) L. Moser, Pogg. Ann. **56** (1842), 177; **57** (1842), 1.
[2]) E. Waidele, Pogg. Ann. **59** (1843), 255.
[3]) G. Tammann u. K. Bochow, Z. anorg. u. allg. Chem. **169** (1928), 42.
[4]) C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A **102** (1923), 318.

## 9. Die Fällung von Polonium aus seinen Lösungen[1])

Die Fällungsgeschwindigkeit eines Metalles durch ein unedleres kann nur dann bestimmt werden, wenn das edlere Metall in sehr geringer Konzentration gelöst ist, es also nach seiner Fällung nur einen sehr geringen Teil der Oberfläche des unedleren Metalls bedeckt. Zur Messung der Fällungsgeschwindigkeit muß die Möglichkeit vorhanden sein, sehr geringe Mengen des edleren Metalls zu bestimmen. Dieser Bedingung genügen die radioaktiven Metalle und unter ihnen besonders das Polonium. Die Mengenbestimmung ist dann mit Hilfe der Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops auszuführen.

Bezeichnet $a$ die ursprünglich in der Lösung vorhandene Po-Menge, $x$ die zur Zeit $t$ gefällte Menge, $F$ die Oberfläche des fällenden Metalls und $v$ das Volumen der Lösung, in welcher die Menge $a$ vorhanden ist, so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot F}{v}(a - x).$$

Nach Integration erhält man:

$$k = \frac{2{,}3026\, v}{F \cdot t} \cdot \log \frac{a}{a - x}.$$

Wenn der Fällungsvorgang nur durch die Diffusion des edleren Metalls an die Oberfläche des unedleren, durch die an ihr ungeachtet des Umrührens der Lösung haftende ruhende Lösungsschicht bedingt ist, also wenn jedes Atom des edleren Metalls, welches die Oberfläche des unedleren trifft, gefällt wird, so gilt die Beziehung

$$k = \frac{D}{\delta}.$$

Hier ist $k$ die Konstante obiger Gleichungen, $D$ der Diffusionskoeffizient des edleren Metalls in seiner Lösung und $\delta$ die Dicke der Lösungsschicht, welche bei gleichmäßigem, schnellem Rühren der Lösung an der Oberfläche des unedleren Metalles haftet. Berechnet man mit dem $D$-Wert des Poloniums und dem $\delta$-Wert für eine bestimmte Rührgeschwindigkeit den $k$-Wert, so sollte er mit dem experimentell nach obigen Gleichungen bestimmten übereinstimmen, wenn jedes an die Oberfläche des fällenden Metalls gelangende Po-Atom gefällt wird. Wenn das nicht der Fall ist, so gibt $\frac{k_{\text{gef.}}}{k_{\text{ber.}}} \times 100$ die Zahl der Po-Atome an, welche gefällt werden, wenn 100 Po-Atome auf die Oberfläche des unedleren Metalls treffen.

[1]) G. Tammann u. C. Wilson, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 137.

| Im weichen Zustande | Fällungskonstante $k$ | $\frac{k_{\text{gef.}}}{k_{\text{ber.}}} \times 100$ |
|---|---|---|
| Nickel . . . . . . . | $777 \cdot 10^{-4}$ | 94,8 |
| Kupfer . . . . . . | 765 | 93,3 |
| Eisen . . . . . . . | 628 | 76,3 |
| Silber . . . . . . . | 576 | 70,2 |

Ni und Cu fällen also im weichen Zustande fast alle auf ihre Oberfläche treffenden Po-Atome, während von Fe und Ag nur etwa $^3/_4$ dieser Po-Atome gefällt werden.

Während die Po-Mengen, die in gleichen Zeiten von Metallen gefällt werden, welche Ionen in Lösung zu senden vermögen, an denen die Fällung also nach dem Äquivalenzgesetz vor sich geht, proportional der Konzentration des Po in der Lösung wachsen, nehmen diese Mengen bei der Wirkung Po-haltiger Lösungen auf Au angenähert dem Quadrate der Po-Konzentration in den Lösungen zu. Das ist ein Zeichen dafür, daß es sich hier nicht um eine Fällung nach dem Äquivalenzgesetz, sondern um eine Adsorption von Po-Atomen auf der Oberfläche des Goldplättchens handelt.

## E. Mechanische Eigenschaften

Kräfte, die auf einen festen Körper wirken, ändern seine Form. Je nach der Art des Angriffs der Kräfte wird ein Stab verlängert oder verkürzt, verdreht oder gebogen. Bei allseitig wirkendem Druck verkleinert sich das Volumen des Körpers. Die Änderung der Form, $x$, kann also durch die Änderung $\Delta x$ des Volumens, einer Länge oder eines Winkels gemessen werden.

Für kleine Formänderungen gelten folgende Regeln:

1. Die Größe der relativen Formänderung $\frac{\Delta x}{x}$ ist proportional der sie bewirkenden Kraft $P$. Satz von Hooke (1675).

2. Ein Zeichenwechsel der Kraft $P$ ruft nur einen Zeichenwechsel der Änderung $\Delta x$ ohne Änderung ihres absoluten Wertes hervor.

3. Wirken mehrere äußere Kräfte ein, so entsteht eine Formänderung, welche durch die Summen der $\frac{\Delta x}{x}$-Werte der einzelnen Kräfte bestimmt wird.

Nur in einem bestimmten Kraftgebiet, das für verschiedene Körper verschieden ist, kehrt die ursprüngliche Form nach Aufhebung der Kräftewirkung zurück, dieses Gebiet der reversiblen

Formänderungen wird als das elastische bezeichnet. Überschreiten die wirkenden Kräfte oder die durch sie bewirkten Formänderungen einen bestimmten Betrag, so kehrt nach Aufhebung der Kräfte der Körper nicht mehr in die ursprüngliche Form zurück, er hat seine Form dauernd verändert. Dieses Kraftgebiet bis zum Bruch des Körpers wird das plastische genannt.

## 1. Der Zugversuch

Spannt man einen Probestab in eine Zerreißmaschine, welche automatisch die Verlängerung des Stabes in Abhängigkeit von der

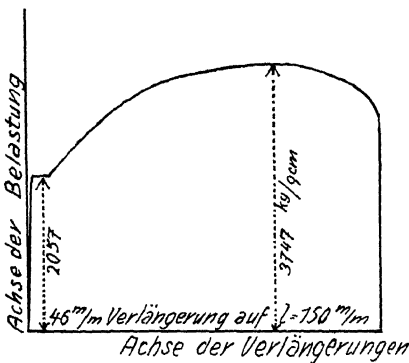



Abb. 68. Rundstab aus Flußeisen

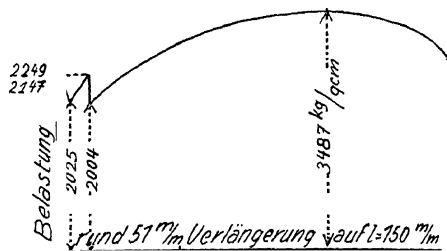



Abb. 69. Rundstab aus Flußeisen

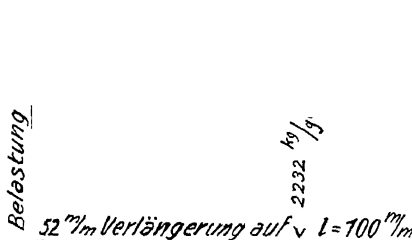



Abb. 70. Rundstab aus Kupfer

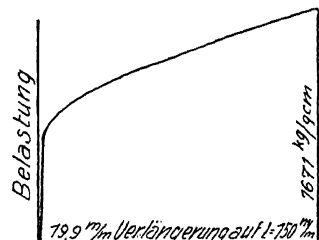



Abb. 71. Rundstab aus Messing

Zug-Dehnungs-Diagramme

stetig wachsenden Belastung aufzeichnet[1]), so entstehen die Kurven der Abb. 68, 69, 70 und 71.[2]) Anfänglich wächst im elastischen Gebiet mit wachsender Belastung die Verlängerung des Stabes nur sehr wenig und zwar linear mit der Belastung an, dann dehnt sich

[1]) A. Martens, Materialienkunde I, Berlin 1898.

[2]) C. Bach, Elastizität und Festigkeit Berlin 1898.

der Stab ein kurzes Stück bei derselben Belastung, eine Erscheinung, die nur beim Eisen beobachtet ist (Streckgrenze des Eisens). Darauf wächst mit der Belastung die Stablänge stark an, wobei der Querschnitt des Stabes an seiner Einschnürstelle stark abnimmt, die Kraft, bezogen auf die Querschnittseinheit, also viel schneller zunimmt als die Gesamtbelastung. Aus diesem Grunde erreicht die Belastung ein Maximum und sinkt wegen Verkleinerung des Probestabquerschnitts, bis der Bruch erfolgt. Den Zug-Dehnungsdiagrammen kann die Last, bis zu der sich der Probestab elastisch dehnt, er also seine ursprüngliche Länge nach seiner Entlastung wieder annimmt, entnommen werden; bezogen auf die Einheit des Querschnitts gibt sie die Elastizitätsgrenze. Aber über die Abhängigkeit der Längenänderung von der wirkenden Kraft im plastischen Gebiet sagen diese Diagramme nichts aus. Um diese Abhängigkeit zu ermitteln, muß während des Versuchs der Durchmesser der Einschnürstelle häufig gemessen werden, um aus der Belastung die auf die Querschnittseinheit wirkende Kraft in kg/cm² zu berechnen. Führt man den Versuch in dieser Weise aus, so ergeben sich die Resultate der Abb. 72. Mit der prozentischen Verjüngung des Querschnitts nimmt die Zugspannung in kg/mm² fast linear bis zum Bruche zu. Die unterste Kurve bezieht sich auf ausgeglühtes Cu. Punkt $E$ ist seine Elastizitätsgrenze. Beim Punkt 1 wird die Streckung wahrnehmbar, Punkt 2 entspricht der Höchstlastgrenze auf der Schaulinie Belastung-Dehnung (Abb. 70), und Punkt 3 ist die Bruchgrenze. Die folgenden Kurven beziehen sich auf vorgereckten Cu-Draht. Mit zunehmender Vorreckung verschiebt sich der Punkt 1, bei dem die Streckung beginnt, zu höheren Spannungen. Zwischen den Punkten 2 und 3 verlaufen die Kurven fast geradlinig, und ihre

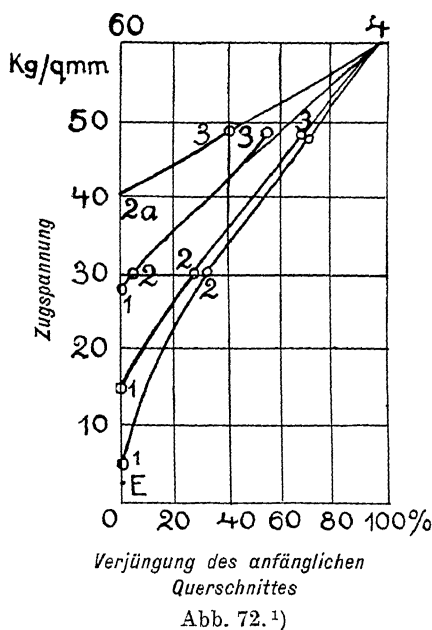



Abb. 72.[1])

[1]) W. v. Moellendorff u. J. Czochralski, Z. V. D. Ing. 1913, S. 931.

geradlinigen Verlängerungen schneiden sich in einem Punkt, der bei doppelt so hohem Zug liegt als der Punkt 2.

In ganz ähnlicher Weise ändert sich die wahre Spannung mit der Abnahme des Querschnitts an der Einschnürstelle bei verschiedenen Stählen (Abb. 73). Nach F. KÖRBER[1]) treten während der Verlängerung an der Einschnürstelle außer den Gleitungen der Gleitschichten gegeneinander auch Drehungen der Kristallite ein. Diese Gleitungen und Drehungen wirken dahin, daß die Gleitebenen sich symmetrisch zur Zugrichtung einstellen in der Weise, daß die Gleitrichtungen mit der Zugrichtung möglichst kleine Winkel bilden. Der Grund der Verfestigung ist hauptsächlich in dem Anwachsen der Reibung auf den Gleitebenen mit wachsendem Gleitwege zu suchen.

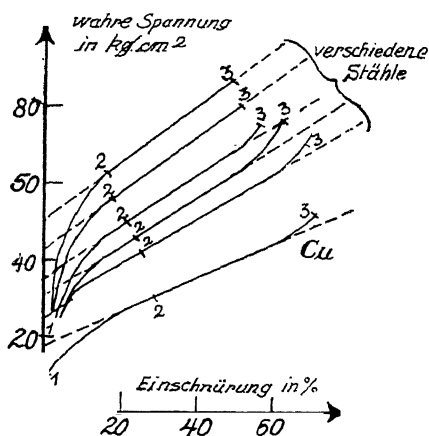



Abb. 73

Die Materialverfestigung durch dauernde Deformationen wird auch durch folgenden Versuch verdeutlicht. Kittet man in die zentrale Bohrung eines Zylinders aus Flußeisen eine Glasröhre, füllt die Bohrung mit Quecksilber und beansprucht den Zylinder von außen durch hydrostatischen Druck[2]), so ergeben sich die in Abb. 74 dargestellten relativen Verkleinerungen des Volumens der Bohrung in Abhängigkeit vom wirkenden hydrostatischen Druck. Der elastischen Deformation bis 2000 kg folgt eine dauernde. Die Elastizitätsgrenze des weichen Eisenzylinders liegt bei 2000 kg. Steigert man den Druck darüber hinaus, so erhöht sich die Elastizitätsgrenze derart, daß bei abermaligem Drücken das Material sich bis zur Erreichung des Höchstdruckes des vorausgehenden Versuches wieder elastisch deformiert und erst bei seiner Überschreitung dauernde Deformation eintritt. Mit wachsendem Druck nimmt der Druckanstieg für einen bestimmten Betrag der dauernden Deformation deutlich ab. Bei 6000 kg geht die Volumenveränderung der Bohrung von 0,24—0,26$^0/_0$ bei fast unveränderlichem Druck vor sich, was den Angaben über die Fließgrenze (Tab. 7, S. 128) entspricht.

[1]) F. KÖRBER, Stahl u. Eisen **42** (1922), 365.
[2]) P. W. BRIDGMAN, Phys. Rev. **43** (1912), 1.

Die Technik selbst scheint die Verfestigung der Metalle durch Druckwirkung bei tieferen Temperaturen relativ wenig auszunützen. Kanonenrohre aus Uchatiusbronze wurden früher von innen aus zu ihrer Verfestigung geweitet.

Abb. 74

Die Verfestigung des Materials nach seiner Deformation besteht aber nur für eine bestimmte Art seiner Beanspruchung. Läßt man einer Beanspruchung durch Zug eine solche durch Druck folgen, so ist die Elastizitätsgrenze für die zweite entgegengesetzte Beanspruchung nicht herauf-, sondern herabgesetzt. Abb. 75 gibt ein idealisiertes Diagramm wieder.[1])

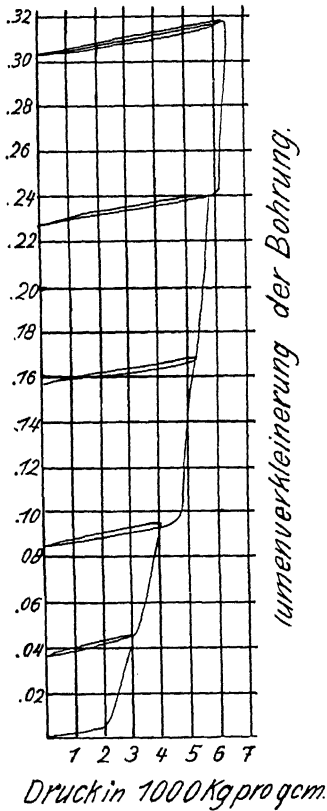
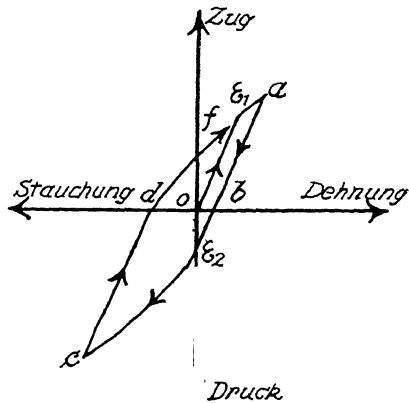



Abb. 75.
Bauschinger-Effekt

Der Probestab ändert seine Länge mit wachsendem Zuge auf der Linie $o\,\varepsilon_1\,a$. Die Elastizitätsgrenze ist $\varepsilon_1$. Nach der Entspannung, die sich auf der Linie $a\,b$ vollzieht, ist der Stab um die Länge $o\,b$ dauernd verlängert. Bei der nun folgenden Beanspruchung durch Druck treten dauernde Verkürzungen des Stabes schon beim Überschreiten des Punktes $\varepsilon_2$ auf. Nachdem der Punkt $c$ erreicht ist, wird der Druck erniedrigt. Beim Druck Null besteht die dauernde Verkürzung $o\,d$. Wird der Stab jetzt wieder gereckt, so nimmt

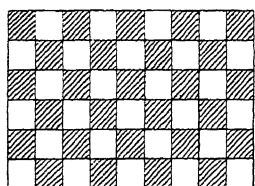
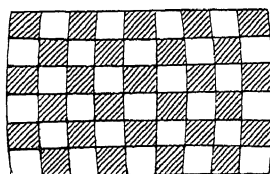
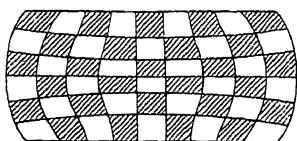
[1]) J. Bauschinger, Mitteil. a. d. mech.-techn. Labor. der polytechn. Schule zu München **13** (1886), 31.

seine Länge schon bei ganz geringer Zugwirkung schneller zu als bei der ersten Beanspruchung durch Zug, nämlich auf $df$. Die Elastizitätsgrenze lag bei dieser Zugbeanspruchung bei verschwindendem Zug. Bei der ersten Druckwirkung war sie zu einem erheblich kleineren Druck verschoben, zum Punkt $\varepsilon_2$, während sie ohne vorhergehende Zugbeanspruchung erst bei einem Druck aufgetreten wäre, der gleich dem Zuge des Punktes $\varepsilon_1$ ist.

Durch die Zugbeanspruchung entstehen im Probestabe auch Druckspannungen um die durch Gleitflächen zerteilten Kristallite. Bei der nun folgenden Druckbeanspruchung addieren sich jene Druckspannungen zu dem äußeren Druck, wodurch die Elastizitätsgrenze erniedrigt wird.

Da Maschinenteile abwechselnd durch Zug und Druck beansprucht werden, so dürfen sie, um ihre Länge nicht dauernd zu ändern, nicht über ihre Elastizitätsgrenze beansprucht werden. Wenn aber solche Beanspruchungen eintreten, so wird ein Teil der Arbeitsleistung im betreffenden Material als Wärme stecken bleiben.

## 2. Der Druckversuch

Wird ein Zylinder zwischen den Backen einer Festigkeitsprüfmaschine gepreßt, so deformiert er sich bei Abnahme seiner Höhe in der durch die Abb. 76—79 angegebenen Weise. Der Druckkörper nimmt eine tonnenförmige Gestalt an, weil in seinem mittleren Querschnitt die Formänderungen am größten sind.

$d = 38$ mm; $h = 27$ mm
Abb. 76.

$\varepsilon = 8\%$
Abb. 77.

$\varepsilon = 33{,}5\%$
Abb. 78.

$\varepsilon = 60\%$
Abb. 79.

Abb. 76—79. Stauchversuch

Trägt man den Druck, bezogen auf den jeweiligen Querschnitt des Probekörpers, in Abhängigkeit vom Stauchgrade in Prozenten auf, so erhält man die Druck-Stauchungskurven der Abb. 80. Die prozentische Stauchung ist nicht nur abhängig vom Druck, sondern auch von dem ursprünglichen Verhältnis: Durchmesser dividiert durch Höhe des Probezylinders $\frac{d_0}{h_0}$; mit abnehmender Höhe des Probekörpers wächst der Druck, welcher gleiche prozentische Stauchungen bewirkt, besonders bei Stauchgraden über 20⁰/₀, sehr stark an.

Die Elastizitätsgrenze des weichen Kupfers tritt nicht so deutlich wie beim Zugversuch hervor. Durch eine vorausgegangene Stauchung um 0,33 der ursprünglichen Höhe, entsprechend einem Druck von 28 kg/mm², wird der Beginn der ihr folgenden Stauchung auf diesen Enddruck erhöht. Die Verfestigung durch einen vorausgegangenen Druck erstreckt sich wie beim Zugversuch bis zum Höchstwert des zuvor wirkenden Zuges.

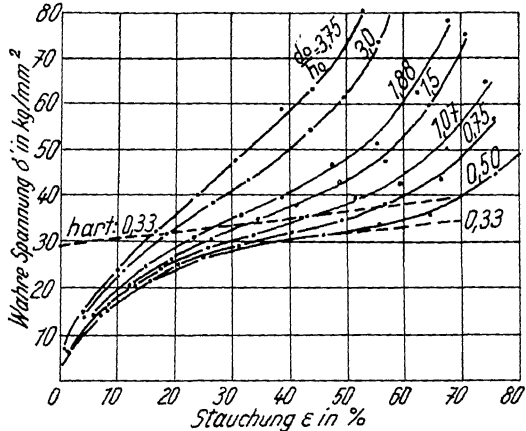



Abb. 80.
Stauchversuch mit Kupfer (nach G. Sachs)

## 3. Die elastischen Konstanten

Im Gebiete der elastischen Formänderung gilt für den Zugversuch

$$\varDelta L = \alpha \frac{LP}{q},$$

wo $L$ die Länge des unbelasteten Probestabes, $\varDelta L$ seine Verlängerung unter Wirkung der Last $P$ und $q$ den Stabquerschnitt bezeichnen. Beim Druckversuch ändern sich die Vorzeichen von $\varDelta L$ und $P$. Wenn $P$ in kg, $L$ und $q$ in mm gemessen werden, so ist $\alpha$ die relative Verlängerung des Stabes durch die Kraft $p = 1$ kg/mm² und

$$\frac{1}{\alpha} = E.$$

$E$ bezeichnet den Elastizitätsmodul, der gleich ist der kg-Zahl, welche einen Stab von 1 mm² Querschnitt auf die doppelte Länge

bringen würde, wenn nicht schon bei sehr viel geringeren Kräften seine Elastizitätsgrenze überschritten und das Zerreißen erfolgen würde.

Elastizitätsmodul. In der folgenden Tabelle sind für einige Metalle die Mittelwerte der $E$-Werte angegeben.

| | $E$ in $10^6$ kg/cm$^2$ |
|---|---|
| Eisen | 2,04 |
| Nickel | 2,37 |
| Kupfer | 1,24 |
| Silber | 0,75 |
| Gold | 0,88 |
| Aluminium | 0,73 |
| Platin | 1,70 |

Mit wachsender Temperatur nimmt $E$ ab.

Bei der Dehnung eines Zylinders in seiner Längsrichtung verkleinert sich sein Querschnitt. Die Änderung seines Durchmessers $d$ unter der Wirkung des Zuges $p$/mm$^2$ ist

$$\Delta d = \beta \cdot d \cdot p\,.$$

Der Quotient $\frac{\beta}{\alpha}$, die Poisson'sche Zahl, muß immer kleiner als $^1/_2$ sein, wenn beim Zugversuch das Volumen des Zylinders zunimmt. Für homogene und isotrope Körper sollte der Theorie nach $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1}{4}$ sein, in Wirklichkeit schwankt für Metalle, aber auch für Glas, dieser Quotient zwischen 0,2 und 0,4.

Durch allseitigen Druck $p$ verkleinert sich das Volumen $v$ um

$$\Delta v = \gamma \cdot v \cdot p\,.$$

Der Kompressibilitätskoeffizient $\gamma$ ist mit den Koeffizienten $\alpha$ und $\beta$ verknüpft durch die Beziehung:

$$\gamma = 3\alpha\left(1 - 2\frac{\beta}{\alpha}\right) = 3\alpha - 6\beta\,.$$

Befestigt man das eine Ende eines zu tordierenden Drahtes und dreht das andere um den Winkel $\varphi$ durch ein Kräftepaar, dessen Moment $P$ ist, so gilt, wenn $l$ die Länge und $r$ der Radius des Drahtes sind:

$$\varphi = C\,\frac{P \cdot l}{r^4}\,.$$

Legt man einen Stab frei auf zwei Stützen und belastet seine Mitte, so senkt diese sich durch die Belastung um das Stück $b$. Bezeichnet $P$ die Last, $l$ die Länge und $q$ den Querschnitt des Stabes, so gilt:

$$b = \frac{K}{12E}\,\frac{P\,l^3}{q}\,.$$

Für die beschriebene Anordnung des Biegeversuches ist $K = \frac{1}{4}$, für einen Stab mit kreisförmigem Querschnitt ist $q = \frac{\pi r^4}{4}$ und für einen mit quadratischem $q = \frac{a^4}{12}$ zu setzen. Es ergibt sich also für beide Fälle:

$$12E \quad \frac{P l^3}{\pi r^4} \qquad \text{und} \qquad b = \frac{1}{4E} \quad \frac{P l^3}{\ldots}$$

Der Elastizitätsmodul $E$ kann also auch durch Messung von $b$ bestimmt werden.

## 4. Die Härte

Die Härte eines spröden isotropen Körpers kann nach H. HERTZ im absoluten Maße in folgender Weise ermittelt werden. Preßt man ein Stück des Körpers mit einer kugelförmigen Oberfläche gegen die ebene Fläche eines Stückes aus demselben Stoff, so bildet sich an der Berührungsfläche eine kreisförmige Druckfläche aus. Man steigert die Belastung $P$ bis zur Bildung eines kreisförmigen Risses um den Mittelpunkt des Druckkreises. Der im Momente der Rißbildung im Mittelpunkte des Druckkreises herrschende Druck $P_1$ ist die Härte des Stoffes. Bedeutet $q$ den Flächeninhalt des Druckkreises und $D$ seinen Durchmesser, so gilt[1]):

$$P_1 = \frac{3}{2}\,\frac{P}{q} = \frac{3}{2\pi} \quad \left(\frac{D}{2}\right)^{2} \quad \frac{6}{\pi}\,\frac{P}{D^2}$$

Dabei verteilt sich der Druck vom Mittelpunkt der Druckfläche, wo er am größten ist, zur Peripherie des Druckkreises, wo er Null ist, proportional $\sqrt{1 - \frac{x}{r}}$, wo $r$ den Druckflächenradius und $x$ die Entfernung des Punktes für den gesuchten Druck vom Mittelpunkt der Druckfläche bedeutet.

Nach dieser Methode sind von F. AUERBACH[1]) die Härten der Mineralien der MOHS'schen Skala in der Regel für eine Beanspruchung der Ebenen ausgezeichneter Spaltbarkeit bestimmt worden.

AUERBACH fand, daß $P_1$ sich umgekehrt proportional der dritten Wurzel des Radius der gegen die Platte gepreßten Kugel ändert.

[1]) F. AUERBACH, Wied. Ann. **43** (1891), 61; **58** (1896), 380.

Die in folgender Tabelle angegebenen Werte $P_1$ beziehen sich auf eine Kugel vom Radius 1 cm. Den Mineralien der MOHS'schen Skala sind ihre Ordnungszahlen MOHS'scher Skala vorgesetzt.

Tabelle 5

| | Mineral | Härte in kg/qcm | | Mineral | Härte in kg/qcm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Talk | 500 | 5 | Apatit | 23700 |
| | Gips | 1400 | 6 | Adular | 25300 |
| 2 | Steinsalz | 2000 | | Borosilicatcrown | 27400 |
| 3 | Kalkspat | 9200 | 7 | Quarz | 30800 |
| 4 | Flußspat | 11000 | 8 | Topas | 52500 |
| | Schwerstes Silicatflint | 17000 | 9 | Korund | 115000 |
| | Leichtes Flint | 21000 | 10 | Diamant | ? |

Am besten ist die Vorbedingung zur Messung absoluter Härtewerte bei den isotropen und spröden Gläsern erfüllt. Bei plastischen Materialien, wie Steinsalz, Flußspat, Kalkspat und besonders bei Metallen, wird der Druck auf der Druckfläche sich nach einem anderen Gesetz als bei dem spröden Glase ändern. Er wird bei den plastischen Stoffen gleichmäßiger als bei den spröden verteilt, weil in den plastischen Stoffen die dauernden Verschiebungen um so größer sind, je näher die verschobenen Teile dem Zentrum der durch die Druckwirkung entstandenen Vertiefung liegen.

Außerdem werden die beanspruchten Stellen der plastischen Materialien bei ihrer Deformation verfestigt und dadurch scheinbar härter werden. AUERBACH hat aber gezeigt, daß mit wachsender Belastung $P$ bei plastischen Stoffen $\frac{P}{q}$ sich einem konstanten Grenzwert nähert, und hat diesen Wert der Berechnung der Härte $P_1$ zugrunde gelegt.

Jedenfalls haben die Härten in kg/qcm für spröde und plastische Materialien nicht dieselbe Bedeutung. Die Härte der plastischen Materialien erscheint gegenüber der der spröden zu groß. Für einige Metalle folgen die Bestimmungen von AUERBACH[1]):

Tabelle 6

| Metall | Härte in kg/qcm | Vergleichsmineral |
|---|---|---|
| Englischer Werkzeugstahl | 36100 | Quarz |
| Cu mit etwas Phosphor | 14300 | Apatit |
| 15 Teile Cu, 2 Teile Zn und 1,5 Teile Sn | 12700 | |
| 66% Cu und 34% Zn | 10700 | Flußspat |
| Gold | 9700 | Kalkspat |
| Cu mit 0,4% P | 9500 | |
| Silber | 9100 | |
| Aluminium mit 6% Cu | 5200 | Borsäure |
| Blei | 1000 | Gips |

[1]) F. AUERBACH, Ann. Phys. **3** (1900), 108.

Die in dieser Weise bestimmte Härte übertrifft den Fließdruck der betreffenden Metalle (Tab. 7, S. 128) sehr erheblich, weil während der Deformation bei der Härtebestimmung besonders die zentralen Teile der Druckkreise nicht in der Weise ausweichen können, wie bei den Bestimmungen des Fließdruckes. Daher werden bei der Härtebestimmung wohl die maximalen Verfestigungen der Metalle erreicht.

Auf die Methode von H. Hertz gründet sich das Verfahren von Brinell, welches sich in der Praxis eingebürgert hat, und zu dessen Ausführung ein fertiger Apparat von verschiedenen Firmen geliefert wird. Eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser wird gegen eine Ebene des Prüfungsstückes unter Drucken von 3000, 1000 und 500 kg, je nach der Härte des Materials, gepreßt und die Eindruckkalotte gemessen. Der Druck, dividiert durch den Flächeninhalt der Eindruckkalotte in Quadratmillimetern, gibt die Härtezahl nach Brinell.

Bei der Kugelfallprobe wird der Rücksprung einer auf den zu prüfenden Stoff fallenden Kugel gemessen. Die Fallhöhe minus der Rücksprunghöhe ist proportional der im Probekörper stecken gebliebenen Energie der auftreffenden Kugel. Zu beachten ist, daß das Verhältnis des Rücksprunges zur Fallhöhe bei Kautschuk 0,4 und bei weichem Eisen 0,38 beträgt, daß also nach dieser Probe Kautschuk härter als weiches Eisen wäre.

Während durch die Kaltbearbeitung die elastischen Eigenschaften eines Kristallitenkonglomerates, wie seine Brinellhärte und Sprunghärte, seine Streckgrenze und Zugfestigkeit mit dem Bearbeitungsgrade wachsen, ändert sich die Härte der einzelnen Kristalle, die Ritzhärte, nicht. Für Messing mit 28% Zn wurden folgende Werte gefunden[1]:

| Walzgrad in Prozenten | Sprunghärte | Brinellhärte in kg/mm² | Ritzbreite in 0,001 mm |
|---|---|---|---|
| 0 | 46 | 52 | 11,0 |
| 15 | 36 | 95 | 11,0 |
| 30 | 42 | 120 | 10,8 |
| 50 | 52 | 130 | 10,6 |
| 75 | 62 | 150 | 10,8 |

Auch beim Cu ändert sich die Ritzhärte bei der Kaltbearbeitung nicht.[2] Die elastischen Eigenschaften kleiner Teile ändern sich also nicht, während die des ganzen Konglomerates durch die bei der Kaltbearbeitung eintretende Gestaltveränderung und Verlagerung der Kristalle sich sehr wesentlich ändern.

---

[1]) F. Körber u. J. H. Wieland, Mitteilungen des Inst. f. Eisenforschung. Düsseldorf, **3.** I (1921), 57.

[2]) O. Faust u. G. Tammann, Z. phys. Chem. **75** (1911), 123.

Die Ritzstriche zeigen also die Härtesteigerung mit wachsendem Walzgrade nicht an. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß auch auf den weichen Kristalliten um den Ritzstrich das Material maximal verfestigt wird, dann ist auf einer durch das Walzen gehärteten Lamelle eine Verkleinerung der Ritzbreite infolge ihrer gesteigerten Härte nicht zu erwarten, da auch auf ihr das Material in der Umgebung des Ritzes nur so weit verfestigt werden kann wie auf den weichen Kristalliten.

## 5. Die Klangfiguren auf Kreisscheiben von Walzblechen[1])

Die elastische Isotropie einer Kreisscheibe ist durch die Gleichheit der Elastizitätskoeffizienten der Biegung und Dehnung in den Richtungen aller Radien definiert. Die Klangfigur einer elastisch isotropen Kreisscheibe (Abb. 81) besteht für den Grundton aus zwei durch den Mittelpunkt der Scheibe gehenden geraden Knotenlinien, die sich unter rechten Winkeln schneiden. Von ihren Schnittpunkten mit dem Rande der Scheibe sind je zwei vom Strichpunkt $A$ des Fiedelbogens gleich weit entfernt. Bei einer isotropen Kreisscheibe muß das einfache Kreuz der Klangfigur immer wiederkehren, an welcher Stelle des Randes die Scheibe auch gestrichen wird, denn der Biegungswiderstand ist auf allen Durchmessern derselbe. Daher muß die Klangfigur, bestehend aus der Sandanhäufung auf zwei senkrechten Durchmessern, dem Anstrichpunkt folgend um jeden Winkel auf der Platte sich drehen können. Das trifft auch zu bei wirklich isotropen Platten und bei Platten, geschnitten aus einachsigen Kristallen senkrecht zu ihrer ausgezeichneten Achse, und für Holzplatten, geschnitten senkrecht zur Baumachse.

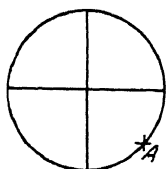



Abb. 81. Klangfigur auf einer Kreisscheibe aus isotropem Material

Wenn die Platte nicht isotrop ist, so ist diese Beweglichkeit der Klangfigur nicht mehr vorhanden, da dann nicht vier beliebige Teile der Platte im Gleichtakt schwingen können, sondern nur vier ganz bestimmte. Wenn in einer Platte, wie bei Walzblechen, die in einer Richtung hin und her ausgewalzt sind, in der einen Richtung der Biegungswiderstand ein anderer ist als in der Richtung senkrecht dazu, so sind zwei Schwingungsarten der Platte möglich (Abb. 82). Entweder ordnet sich der Sand in die Kreuzfigur oder auf zwei

[1]) G. Tammann u. E. Schröder, Z. Metallk. **16** (1924), 202; G. Tammann u. W. Riedelsberger, Z. Metallk. **18** (1926), 105 u. 149.

hyperbelähnlichen Linien, deren Asymptoten die Durchmesser des Kreuzes unter je 45° schneiden. Streicht man die auf einem Kork schwebende Scheibe, deren Mitte mit einer Nadel gegen den Kork gedrückt wird, an einem Punkt ihres Randes, so entstehen entweder die Kreuzfigur oder die beiden Hyperbeläste, je nachdem der Erschütterungspunkt in der Nähe der Mitte zwischen den beiden Kreuzachsen oder in der Nähe der Haupt- oder Nebenachse der Hyperbel liegt. Streicht man einen Randpunkt des Kreuzes, so verwandelt sich das Kreuz in die Hyperbel, und streicht man einen Randpunkt der Hyperbel, so verwandelt sie sich in das Kreuz. Es kommt also darauf an, daß der Schwingungsbauch erschüttert wird, welcher zu einer der beiden Arten von Klangfiguren gehört.

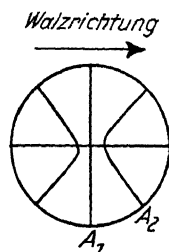



Abb. 82. Klangfigur auf einer Kreisscheibe gewalzten Materials

Erfolgt das Anstreichen der Scheibe im Punkte $A_1$ (Abb. 82), so entsteht die Hyperbel, weil der Elastizitätsmodul $E$ in der Walzrichtung kleiner ist als senkrecht zu ihr, und das Kreuz beim Anstreichen von $A_2$, da auf dem Durchmesser durch $A_2$ und auf dem zu ihm senkrechten die $E$-Werte senkrecht und parallel der Walzrichtung einander gleich sind.

### a) Die Klangfiguren auf Kupferscheiben

Beim Erhitzen des harten Bleches nähern sich die Scheitel beider Hyperbeln einander und bilden schließlich die kreuzartige Klangfigur. In Abb. 83 sind dargestellt die Abstände der Hyperbelscheitel in Abhängigkeit von der Glühtemperatur, bei der die Kupferscheibe je 2 Stunden geglüht wurde. Dann wurde nach ihrer Abkühlung auf ihr die Klangfigur erzeugt.

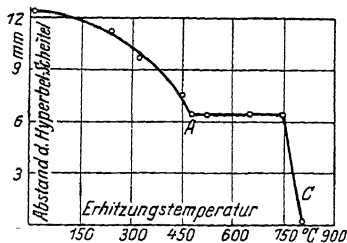



Abb. 83. Kupfer: Veränderung des Abstandes der Hyperbelscheitel mit der Glühtemperatur nach einem Walzgrad von 87 %

Das Weichwerden des Kupfers zwischen 200° und 250° hat nur einen geringen Einfluß auf den Abstand der Hyperbelscheitel und daher auch auf das Verhältnis der Biegungsmodule in der Walzrichtung und senkrecht zu ihr. Erst die Bildung eines neuen Kornes zwischen 300° und 450° verringert dieses Verhältnis, welches dann bis 750° unverändert bleibt. Erst von 750° an beginnt es stark

abzunehmen, und zwar mit der Zahl der Oktaederebenen auf der Walzebene und dem Übergang der Kristallitenorientierung in die regellose. Wenn diese nach dem Glühen bei 750° erreicht ist, so wird die kreuzartige Klangfigur drehbar.

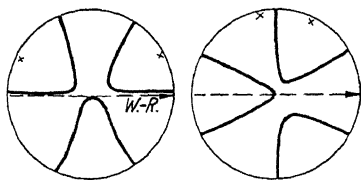



Abb. 84 und 85.
Kupfer: Knotenkurven bei antisymmetrischer Schwingung

Da beim harten Walzblech die Lamellen hauptsächlich mit (111)-Ebenen fast parallel der Oberfläche liegen, so sind auch für die Biegungswiderstände solcher Kupferplatten bis etwa 600° dreizählige Symmetrien zur Walzrichtung zu erwarten. In der Tat lassen sich harte Kupferplatten auch in Schwingungszustände versetzen, welche dieser Symmetrie entsprechen. Es sind das die in Abb. 84 und 85 wiedergegebenen Klangfiguren antisymmetrischer Schwingung, bei denen auf demselben Durchmesser liegende Punkte gleichen Abstandes vom Mittelpunkt in demselben Augenblick nach verschiedenen Richtungen schwingen, während sonst bei solchen Punkten die Schwingungen in gleichen Richtungen erfolgen. Die Klangfigur in Abb. 84 wird angeregt in Richtungen von 30° und 150°, die in Abb. 85 in solchen von 60° und 105° zur Walzrichtung.

## b) Die Klangfiguren auf Stahlscheiben

Die Änderung der Scheitelabstände der hyperbolischen Klangfiguren in Abhängigkeit von ihren Glühtemperaturen ist in Abb. 86 für Stahlscheiben mit verschiedenem C-Gehalt, die bei 650° gewalzt waren, wiedergegeben. Die Abnahme der Scheitelabstände beginnt bei 600—700°, nachdem bei 520° der Ferrit in den Stählen weich geworden und ein gröberes neues Korn entstanden ist. Die Orientierung dieses neuen Korns muß im wesentlichen noch die der Lamellen im ursprünglichem Material sein, da erst bei 700° die Abnahme der Scheitelabstände beginnt, ein Kennzeichen dafür, daß die Kristallitenorientierung sich der regellosen zu nähern beginnt. Auch nach zweistündigem Glühen bei

Abb. 86.
Veränderung des Scheitelabstandes I beim Glühen der Stahlscheiben. Walztemperatur = 650° C

1000° sind die Scheitelabstände noch nicht auf Null gesunken, die Stahlplatten also noch anisotrop.

Durch Abschrecken der bei 1000° gewalzten Stahlscheiben von 1050° in Wasser ändern sich die hyperbolischen Klangfiguren nur wenig.

Auf den martensitreicheren Stählen mit 0,68 und 0,85% C lassen sich auch die Klangfiguren antisymmetrischer Schwingungsart erzeugen, ein Zeichen für die parallele Orientierung der Martensitkristallite. Diese Figuren können auch nach dem Anlassen noch erzeugt werden, ein Zeichen dafür, daß die Spaltung des Martensits orientiert vor sich geht.

Die Klangfiguren auf Kreisscheiben geben Auskunft über die Kristallitenorientierung, welche durch Zählung der Kristallite gleicher Orientierung nach dem Verfahren des Ätzschimmers bestätigt wurde.

### c) Die Dämpfung der Töne schwingender Scheiben

Streicht man gleich dicke Stahlscheiben mit dem Geigenbogen an den Stellen an, deren Anregung die Grundschwingungen ergeben, so bemerkt man, daß die Dauer ihres Tönens vom Bogendruck unabhängig ist, aber abhängt vom C-Gehalt und besonders stark von der Wärmebehandlung der Stähle beeinflußt wird.

Die größte Dauer des Nachtönens (31 sec) wurde bei einer Legierung mit 95% Cu und 5% Sn beobachtet.

Abb. 87.
Klangdauer der bei 650° C gewalzten Stahlscheiben nach dem Glühen bei verschiedenen Temperaturen

Die Dämpfung der schwingenden Scheiben wird bestimmt durch die Abgabe der Schwingungsenergie an die Luft und die Befestigungsstelle der Scheibe, dann aber auch durch innere Widerstände, welche die Schwingungsenergie in Wärme umsetzen. Diese inneren Widerstände sind beim Stahl viel kleiner als beim Blei.

Die Zahl der Sekunden des Nachtönens von Stahlscheiben (Abb. 87) wächst mit der Temperatur, auf die sie zuvor erhitzt war, wahrscheinlich, weil die inneren Spannungen abnehmen, und sie

nimmt mit weiter wachsender Glühtemperatur ab, wenn die Temperatur des Beginns der Auflösung des perlitischen Zementits überschritten wird.[1])

## 6. Technologische Eigenschaften der Metalle

a) Ruhende Beanspruchung. Beim Zugversuch verkleinert die Zeitdauer der wirkenden Belastung die Belastung, bei der das Zerreißen erfolgt. An einem Kupferdraht von 0,5 mm Durchmesser ergaben sich für folgende Zeiten der Belastung die Lasten, bei der das Zerreißen eintrat[2]):

| Zeitdauer der Belastung: | 5 Min. | 2 Std. | 90 Std. | $14^1/_2$ Monate | 2 Jahre |
|---|---|---|---|---|---|
| Last des Zerreißens: | 4,96 | 4,79 | 4,50 | 3,95 | 3,5 kg |

b) Wechselnde Beanspruchung. Bei wechselnder Beanspruchung eines Probestabes ergab sich, daß das Zerreißen oder Brechen schon bei Kräften erfolgte, welche unterhalb der statisch bestimmten Elastizitätsgrenze liegen. Daher war man bestrebt, eine Beziehung zu ermitteln, welche die dynamische Elastizitätsgrenze zur statisch bestimmten angibt. Solche Versuche ergaben, daß die statisch bestimmte etwa 2—3 mal höher liegt als die dynamisch bestimmte Elastizitätsgrenze. Bei der Bestimmung der statischen Elastizitätsgrenze wird vorgeschrieben, daß der Probekörper sich nicht mehr als um 0,002 seiner ursprünglichen Länge ändert. In Wirklichkeit ist also bei dieser Elastizitätsgrenze die wahre, die sich auf Grund mikroskopischer Feststellung des Auftretens der ersten Gleitlinien ergibt, überschritten.[3]) Dementsprechend tritt der Ermüdungsbruch nach zahlreichen Wechselbeanspruchungen immer an Stellen auf, in denen am Werkstoff eine plastische Verformung zu bemerken ist.[4]) Der Zustand der Oberfläche ist ebenfalls von Einfluß auf das Eintreten des Ermüdungsbruches. Werkstoffe mit polierter Oberfläche gehen nach höheren Wechseln der Beanspruchung zu Bruch als solche ohne polierte Oberfläche.

c) Biegeversuch und Biegezahlen. Bei der einfachsten Ausführung des Biegeversuches biegt man das Probestück um einen

---

[1]) Betreffs der Klangfiguren auf Al- und Zn-Scheiben ist auf die Arbeit von G. Tammann u. W. Riedelsberger, Z. Metallk. **18** (1926), 105 u. 149 zu verweisen.

[2]) P. Ludwik, Z. V. Deutsch. Ing. **57** (1913), 209.

[3]) Die nach der mikroskopischen Methode bestimmte Elastizitätsgrenze (vgl. S. 126) ist in der Tat kleiner als die nach dem Zugverfahren bestimmte.

[4]) H. Gough u. S. Hansom, Proc. Roy. Soc. A. **104** (1925), 538.

Dorn und bestimmt den Biegewinkel, bei dem das erste Reißen eintritt. Bei plastischen Stoffen kann man das Probeblech mehrmals hin und her biegen, bevor das Reißen eintritt. Die Biegezahl gibt an, um wievielmal das Plättchen um 90° gebogen ist.[1]) Die Biegezahl harter Kupferbleche hat einen Höchstwert, wenn das Plättchen unter einem Winkel von 30°, und einen Mindestwert, wenn es senkrecht zu seiner Walzrichtung geschnitten ist.[2])

d) Schlagversuche. Solche Versuche sucht man quantitativ zu gestalten dadurch, daß man die lebendige Kraft des Fall- oder Pendelhammers mißt, bei der der Bruch eintritt.[3]) Um diese lebendige Kraft nicht allzusehr anwachsen zu lassen, versieht man die Proben mit Kerben bestimmter Form.

e) Die Tiefstanzbarkeit. Das zu untersuchende Blech wird auf die Öffnung einer zylindrischen Bohrung gelegt und ein stumpfer Kegel gegen das Blech gedrückt, bis in ihm ein Riß entsteht. Die Verschiebung des stumpfen Kegels von seiner Berührung mit dem Blech bis zum Reißen desselben ist das Maß der Tiefstanzbarkeit.[4])

Auf die Tiefstanzbarkeit ist von Einfluß die Art des Walzens, ob die Walzstiche in derselben Richtung oder abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen vorgenommen werden. Wenn nur in einer Richtung gewalzt wird, so nimmt mit dem Walzgrade die Härte zu und die Tiefstanzbarkeit ab, zuerst schneller, dann langsamer. Wenn abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzt wird, so nimmt die Härte etwas langsamer zu, die Tiefstanzbarkeit bei kleineren Walzgraden ab, wird aber zwischen den Walzgraden von 50—95% unabhängig vom Walzgrade.[5])

## 7. Die Abhängigkeit der Festigkeit von der Temperatur

Mit steigender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit der Metalle zuerst langsam, dann aber schnell ab, so daß im rotglühenden Zustande die meisten metallischen Körper nur eine sehr geringe Zugfestigkeit haben. Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden gewisse Legierungen des Kobalts mit Cr, Mo und W, welche bei Rotglut noch eine Zug-

[1]) E. Heyn, Materialienkunde 2 A (1912), S. 310.

[2]) G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. 18, (1926), 175; W. Müller, Forschungsarbeiten des V. D. I., Heft 211, (1918), S. 57.

[3]) F. Körber u. A. v. Storp, Mitt. K. W. Inst. Eisenf. 7 (1925), 81.

[4]) A. Erichsen, Stahl und Eisen 34 (1914), 869 und A. Pomp, Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen E 31, 1.

[5]) H. Holzmann, Festschrift G. Siebert, Hanau 1931, S. 121.

festigkeit von der Größe besitzen, wie sie den Stählen bei gewöhnlicher Temperatur zukommt (vgl. S. 118 die Kobalt-Chromlegierungen).

M. Rudeloff[1]) bestimmte bei verschiedenen Temperaturen den Zug, bei dem sich Kupferstäbe bei fast konstantem Zuge stark verlängerten (die Streckgrenze). Bei ausgeglühten Kupferstäben nimmt die Streckgrenze von 500—600 kg/qcm bei 20° bis 300—500 kg/qcm bei 400° nur langsam ab. Dagegen ist bei hartgezogenen Kupferstäben diese Abnahme eine sehr bedeutende, weil der „harte" Stab „weich" wird und die Struktur des harten Stabes in die des weichen

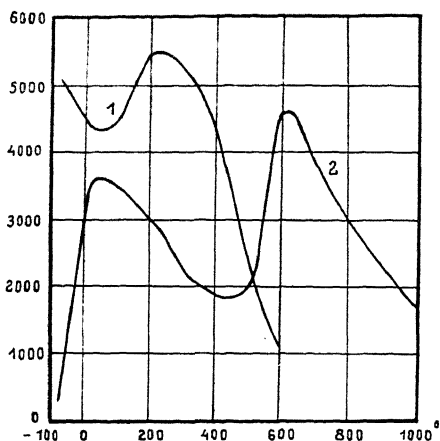



Abb. 88.
1. Maximale Zugfestigkeit in kg/cm²
2. Maximale Schlagarbeit in kg/cm²

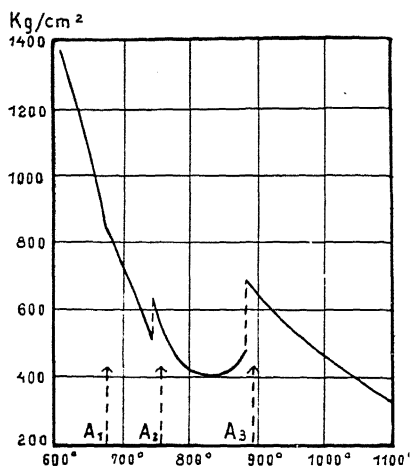



Abb. 89.
Maximale Zugfestigkeit in kg/cm²

übergeht. Die Streckgrenze sinkt von 3200 kg/qcm bei 20° auf 2400 kg/qcm bei 200° und auf 300 kg/qcm bei 400°. Bei 400—500° verschwindet im hartgezogenen Kupfer der große Unterschied in den Streckgrenzen des ausgeglühten und des hartgezogenen Kupfers.

Die Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit des Eisens ist in mehrfacher Beziehung eine abnorme. Nach A. Martens[2]) wird die maximale Zugfestigkeit bei einem Querschnitt des Stabes von 1 cm² durch die Kurve 1, Abb. 88, dargestellt. Das Minimum der Zugfestigkeit bei 20° und das Maximum bei 220° sind für das α-Fe charakteristisch. Bei höheren Temperaturen treten dann noch andere

[1]) M. Rudeloff, Mitt. d. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 11, Heft 6, (1893), 292.

[2]) A. Martens, Mitt. d. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 8, (1890), 189, Abb. 14.

Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit des Fe auf, die offenbar mit der Umwandlung des $\alpha$- in das $\beta$-Fe und der des $\beta$-Fe in das $\gamma$-Fe verknüpft sind. In Abb. 89 ist die maximale Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 600 und 1100° dargestellt.[1]) Bei den Umwandlungspunkten $A_2$ und $A_3$ darf man eine diskontinuierliche Änderung der maximalen Zugfestigkeit annehmen.

Mit der Art der Beanspruchung des Materials ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften ganz außerordentlich. Bei einer schnell und einer langsam wirkenden Beanspruchung können sich die Festigkeitseigenschaften betreffs ihrer Temperaturabhängigkeit sehr wesentlich unterscheiden.

Als Maß einer schnell wirkenden, momentanen Beanspruchung dient die Messung der Schlagarbeit, welche den Bruch eines eingekerbten Probestückes hervorruft. Multipliziert man das Hammergewicht mit der Differenz der Fallhöhe und der Steighöhe beim Rückschlag des Hammers und reduziert das Produkt auf die Einheit des Querschnittes an der Bruchstelle, so gibt dieser Wert, die spezifische Schlagarbeit, ein Maß der momentanen Beanspruchung des Probestückes beim Hammerschlag. In Abb. 88 stellt die Kurve 2 für weiches Flußeisen mit 0,1% C die Abhängigkeit der spezifischen Schlagarbeit von der Temperatur[2]) und die Kurve 1 die der maximalen Zugfestigkeit bei langsam gesteigerter Belastung dar. Die spezifische Schlagarbeit nimmt mit sinkender Temperatur von 20° an schnell ab. Das Eisen wird gegenüber der Wirkung des Schlages spröde. Seine Zugfestigkeit bei langsamer Belastung wächst dagegen mit abnehmender Temperatur. Auch bei der Erwärmung von 20° an nimmt die Schlagarbeit mit wachsender Temperatur ab, während die Zugfestigkeit wächst. Während aber von 250° an die Zugfestigkeit mit wachsender Temperatur bis 750° stark abnimmt, wächst die Schlagarbeit von 420° an recht erheblich bis etwa 600°, um dann erst stark abzunehmen. Ein Einfluß der polymorphen Umwandlungen des Eisens auf die Schlagarbeit, der bei der maximalen Zugfestigkeit deutlich hervortritt (Abb. 89), ist nicht zu konstatieren (Abb. 88, Kurve 2).

Die Verschiedenheit des Verhaltens des weichen Flußeisens gegenüber plötzlicher und langsam anwachsender Beanspruchung ist

---

[1]) W. Rosenhain u. J. Humfrey, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1913, S. 219.

[2]) P. Goerens u. G. Hartel, Z. anorg. Chem. 81 (1913), 130.

auf die Verschiedenheit der Gleitebenenbildung in den Kristalliten bei verschiedener Geschwindigkeit des Ansteigens der beanspruchenden Kräfte zurückzuführen. Wäre die Bildung der Gleitebenen ein sehr schnell verlaufender Prozeß, so sollten die Kurven der Zugfestigkeit, 1, und der Schlagarbeit, 2, einander parallel verlaufen. Bei Temperaturen, bei denen die Schlagarbeit besonders klein ist, reicht die Zeit während der Schlagwirkung nicht hin, um die Bildung von Gleitebenen zu bewirken. Daher ist hier das Material gegenüber plötzlich wachsender Beanspruchung wenig fest, spröde, obwohl seine Dehnung und seine maximale Zugfestigkeit bei der Wirkung langsam steigender Kräfte erheblich sind.

Bei sehr tiefen Temperaturen wird das Fe spröde. Während die Zugfestigkeit von — 100° bis — 120° sich nicht erheblich ändert, nimmt die Dehnung beim Zerreißen zwischen — 120° und — 155° linear mit der Temperatur ab und sinkt bei — 155° auf einen sehr geringen Betrag.[1])

P. LUDWIK[2]) bestimmte die Querschnitte der Eindrücke eines Kegels, die durch bestimmte Belastung in einer bestimmten Zeit bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Metallen erzeugt werden. Stellt man die auf gleiche Querschnitte der Eindrücke bezogenen Belastungen dar in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, dividiert durch die des Schmelzpunktes, so zeigen diese Härtekurven für Cu, Zn, Bi, Sn und Pb ähnlichen Verlauf. Die Kurven für Sb und Al schneiden die der erstgenannten Metalle. Beim Schmelzpunkt beträgt die Härte von Sn und Bi rund 10%, die von Pb 7% und die von Zn und Cd 2% der Härte bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein bei hohen Temperaturen besonders druck- und zugfestes Material ist für manche Aufgaben von Bedeutung. Eine Legierungsreihe, die sich in dieser Beziehung vor anderen auszeichnet, ist die des Co–Cr. In folgender Tabelle sind einige Festigkeitseigenschaften der Kobalt–Chromlegierungen bei 720° zusammengestellt.

| Zusammensetzung der Legierung Kobalt | Chrom | $\sigma_S$ Elastizitätsgrenze in kg pro 1 qcm | $\sigma_B$ Reißfestigkeit in kg pro 1 qcm | Dehnung in % der Stablänge | Querschnittsverminderung in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 75% | 25% | 2810 | 4490 | 21,0 | 26 |
| 70 | 30 | 4590 | 6510 | 8,6 | 22 |

Bei 720° übertrifft also die Elastizitätsgrenze und die Reißfestigkeit einer Legierung mit 30% Cr die Werte dieser Eigenschaften vieler Konstruktionsmaterialien bei 20°.

---

[1]) F. SAUERWALD, Z. Physik 67 (1931), 179.

[2]) P. LUDWIK, Z. phys. Chem. 91 (1916), 232.

# F. Die Vorgänge bei der Kaltbearbeitung

Beim Walzen, Schmieden, Recken oder Drahtziehen ändert sich die körnige Struktur der Gußstücke, durch Walzen entstehen aus den Körnern sich überlappende Lamellen, durch Recken und Drahtziehen werden die Körner gedrückt und gestreckt. Es entsteht aus der körnigen Struktur die Fluidalstruktur, entsprechend der Längung des Werkstückes. Hierbei wird die regellose Orientierung der Körner der Gußstruktur geregelt, die Teile des Werkstückes werden gleichmäßig zur Walz- oder Reckrichtung orientiert. Außer der Änderung der Struktur ändern sich aber auch die Eigenschaften der Metalle und zwar in sehr verschiedenen Beträgen.

Bei der Kaltbearbeitung bleibt ein Teil der zur Formänderung angewandten Arbeit als potentielle Energie im Werkstück stecken. Bei hinreichender Temperatursteigerung entwickelt sich diese potentielle Energie als Wärme, und die Veränderung der Eigenschaften durch die Bearbeitung verschwindet, das Material erholt sich.

Man war früher der Ansicht, daß die Wiederkehr der ursprünglichen Eigenschaften mit der der körnigen Struktur, der Rekristallisationsstruktur, parallel verläuft. Wenn das der Fall wäre, so wäre das ein Hinweis darauf, daß ein Teil der Eigenschaftsänderungen durch die Änderung der Struktur bei der Verformung bedingt ist. Aber eingehendere Untersuchungen über die Änderung der Struktur der kaltverformten Metalle bei Temperatursteigerungen und über die Wiederkehr der ursprünglichen Eigenschaften haben gelehrt, daß die Änderung der Struktur und die Erholung des Materials Vorgänge sind, welche sich unabhängig voneinander vollziehen. Besonders beim hochschmelzenden Wolfram liegt das Temperaturintervall der Erholung tief unter dem, in dem in der Fluidalstruktur das neue Korn entsteht. Auch bei tiefer schmelzenden Metallen konnte nachgewiesen werden, daß die Erholung schon fast beendet ist, bevor sich die Fluidalstruktur zu ändern beginnt. Die Änderung der Fluidalstruktur in die körnige vollzieht sich in einem recht weiten Temperaturintervall, und die Orientierung der neu entstandenen Körner ist von der der Fluidalstruktur wenig verschieden, erst bei Temperaturen in der Nähe der Schmelzpunkte wird die Orientierung der Körner die regellose.

## 1. Die Formänderungen von Kristallen

Die Deformationen eines Kristalles sind unterhalb der Elastizitätsgrenze immer homogene Deformationen, d. h. Punkte gleicher Abstände in parallelen Geraden behalten gleiche, wenn auch veränderte Abstände und befinden sich nach der Deformation wiederum auf parallelen Geraden.[1]) Wächst die Deformation über die durch die Elastizitätsgrenze bestimmte hinaus, so sind die nun auftretenden Deformationen am einzelnen Kristall ebenfalls homogene Deformationen. Hierbei kann einerseits eine Verschiebung in der Art stattfinden, daß in dem verschobenen Teil des Kristalls keine Änderung der optischen Orientierung gegen den ruhenden stattfindet. In diesem Falle werden die beiden Teile des Kristalles nur gegeneinander verschoben (Abb. 90). Oder es tritt andererseits bei der

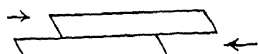



Abb. 90. Translation

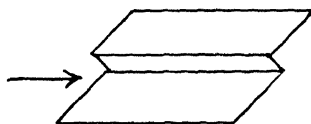



Abb. 91. Zwillingsgleitung

Verschiebung in einer Lamelle zwischen dem verschobenen und dem ruhenden Teil eine Änderung der optischen Orientierung ein; in diesem Falle findet in der Lamelle neben der Schiebung auch eine Drehung statt, die Lamelle klappt zu einer Zwillingslamelle um (Abb. 91). Beide Arten der Gleitung können, ohne daß ein Bruch eintritt, auf weite Strecken hin ausgeführt werden.[2]) Die erste Art der Gleitung, auch als Translation bezeichnet, tritt bei den flächenzentrierten Metallen auf, die Gleitebene ist hier eine der Oktaederebenen, und die Gleitung erfolgt in den Richtungen der Höhen der Oktaederebenen. Die zweite Art der Gleitung, Zwillingsgleitung genannt, kann bei raumzentrierten Metallen, wie beim $\alpha$-Fe, auftreten, sie erfolgt auf den Ebenen des Ikositetraeders in der Richtung der den stumpfen Winkel dieser Ebenen halbierenden Geraden unter Bildung von Zwillingslamellen.[2])

[1]) W. Thomson u. P. Tait, Lehrbuch der math. Physik, übersetzt von H. Helmholtz, I.

[2]) E. Reusch, Pogg. Ann. **132** (1867), 441; **147** (1872), 307; O. Mügge, Jahrb. f. Min. **1895**, II, S. 211. Ausführlicheres hierüber findet man in dem vorzüglichen Lehrbuch der Kristallographie von Th. Liebisch.

Auf einer gut polierten Metallfläche treten nach Deformation des Metallstückes viele feine dunkle Linien auf, die sich bis zu den Grenzen des Kristalliten, in dem sie auftreten, erstrecken. Deformiert man im Schraubstock vorsichtig einen Metallwürfel, dessen eine Seite poliert ist, durch einen Druck parallel der polierten Seite, so sieht man bei mikroskopischer Beobachtung zuerst in wenigen Kristalliten dunkle Linien senkrecht zur Druckrichtung auftreten. Bei Steigerung des Druckes, also bei Vergrößerung der Deformation,

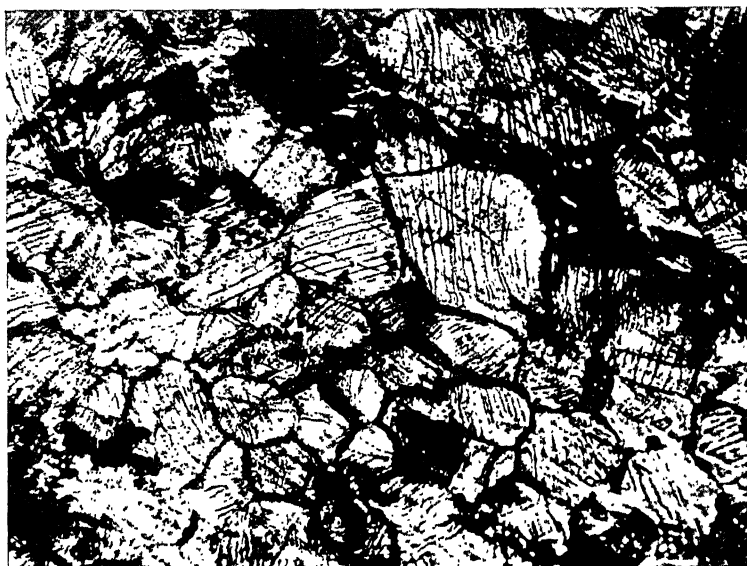



Abb. 92.
Weiches Eisenstück nach starker Deformation. 300fache Vergrößerung

treten dann noch in anderen Kristalliten schwarze Linien mit immer mehr abnehmender Neigung zur Druckrichtung auf. Diese dunklen Linien, die Gleitlinien, entsprechen den Schnitten der Schliffebene mit den Gleitebenen. Auf der Gleitlinie ist durch Gleitung eine Diskontinuität, eine Stufe, entstanden. Bei Vertikalbeleuchtung erscheinen diese Stufen als dunkle Linien, wenn die polierte Ebene hell erscheint.

Beim Gold und Kupfer treten bei schwachen Deformationen zuerst die Gleitlinien, dann erst bei stärkeren Deformationen die Umrisse der Kristallite hervor, indem ihre Schliffebenen sich mehr oder weniger neigen. Bei anderen Metallen, Gußstücken, ist die Reihenfolge dieser Erscheinungen die umgekehrte, zuweilen treten

sie, wie beim Ag und Ni, fast gleichzeitig auf. Nach stärkeren Deformationen kann man alle Kristallite nicht zugleich im Gesichtsfelde des Mikroskopes scharf sehen. Abb. 92 gibt das Bild der polierten Fläche eines sehr weichen Eisenstückes nach starker Deformation[1]) und Abb. 93 das Bild einer polierten Fläche von Elektrolytkupfer nach der Deformation. Beim Eisen sind in allen Kristalliten Gleitflächen entstanden, und ein Teil der Kristallite hat sich erheblich gedreht, so daß er dunkel erscheint, weil er kein Licht ins Okular reflektiert. Beim Elektrolytkupfer ist die Deformation viel geringer gewesen, und die langgestreckten Kristallite, die senkrecht auf der Elektrode sitzen, sind kaum gegeneinander verschoben. Die zuerst entstandenen Gleitlinien verlaufen fast senkrecht zur Druckrichtung und setzen an der Grenze zweier Kristallite ab oder ändern an diesen Grenzen ihre Richtung.

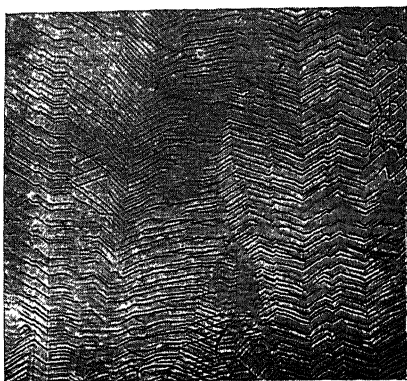



Abb. 93.
Gleitlinien, durch einseitigen Druck parallel zur Stromrichtung auf poliertem Elektrolytkupfer erzeugt. Wachsrichtung der Kristallite von unten nach oben

### a) Die Druckfiguren

Man erzeugt auf verschiedenen Ebenen von Eisen-Einkristallen über 900°, im $\gamma$-Eisen, und bei 20°, im $\alpha$-Eisen, Druckfiguren[2]) durch Einpressen einer Spitze von rundem Querschnitt. Hierbei treten sowohl im $\gamma$- als auch im $\alpha$-Eisen Gleitungen auf den Oktaederebenen in den Richtungen ihrer Höhen ein, die Spuren der abgeglittenen Lamellen sind auf den Würfel- (001), Oktaeder- (111) und Dodekaederebenen (011) verschieden gelagert; durch die Symmetrie der Anordnung der Gleitlinien sind die einzelnen Ebenen charakterisiert. Abb. 94 und 95 geben die Druckfiguren auf den drei Hauptebenen wieder.

Wählt man den Querschnitt des Druckstiftes und seine Lage zur Ebene so, daß das durch ihn erzeugte Kraftfeld der Symmetrie der Gleitungen entspricht, also für eine Würfelebene einen Druckstift quadratischen Querschnitts, der in die Würfelebene so gedrückt

[1]) J. A. Ewing u. W. Rosenhain, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 139 (1900), 353.

[2]) F. Osmond u. G. Cartaud, Revue de Métallurgie 2 (1905), 811.

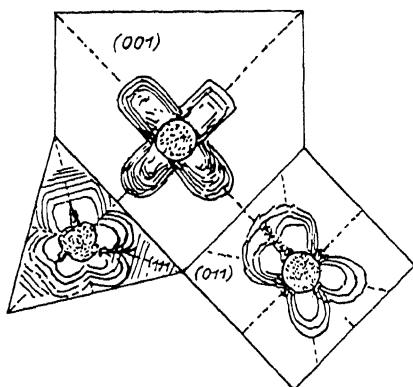



Abb. 94.
Druckfiguren auf den Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederebenen eines α-Fe-Kristalls

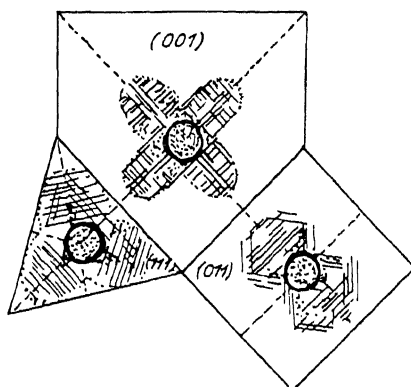



Abb. 95.
Druckfiguren auf den Würfel-, Oktaeder und Dodekaederebenen eines γ-Fe-Kristalls

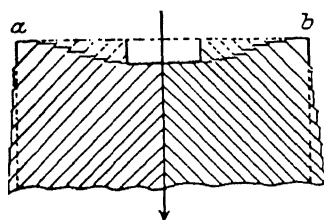



Abb. 96.

Abb. 97.

Druckfigur auf der Würfelebene eines Cu-Kristalls mit einem Druckstift quadratischen Querschnitts

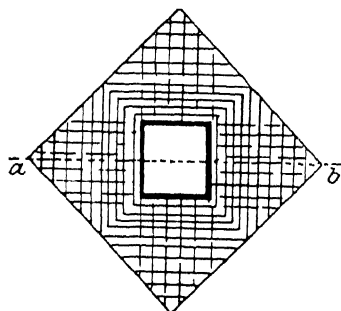
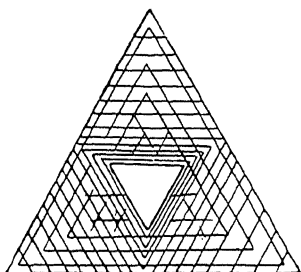



Abb. 98.
Druckfigur auf der Oktaederebene eines Cu-Kristalls mit einem Druckstift dreieckigen Querschnitts

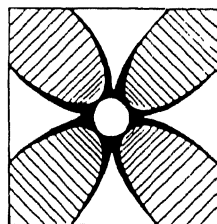



Abb. 99.
Druckfigur auf der Würfelebene eines Cu-Kristalls mit einem Druckstift runden Querschnitts

wird, daß seine Kanten parallel den Diagonalen der Würfelebene verlaufen, so erfolgen die Gleitungen von Lamellen auf den Oktaederebenen in viel regelmäßigerer Weise.[1]) In Abb. 96 und 97 sind sie schematisch für die Würfelfläche (001) wiedergegeben und in Abb. 98 für die Oktaederebene (111), wenn in sie ein Druckstift mit dem Querschnitt eines gleichseitigen Dreiecks so eingedrückt wird, wie in Abb. 98 angegeben. Es entstehen zwei Systeme von Gleitlinien, parallel den Oktaederkanten und parallel den Kanten des Druckstiftes.

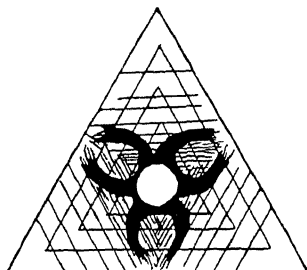



Abb. 100.
Druckfigur auf der Oktaederebene eines Cu-Kristalls mit einem Druckstift runden Querschnitts

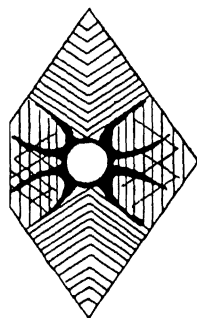



Abb. 101.
Druckfigur auf der Dodekaederebene eines Cu-Kristalls mit einem Druckstift runden Querschnitts

Durch die Anwendung eines Druckstiftes von kreisförmigem Querschnitt werden die Druckfiguren kompliziert. Um den Druckstift herum treten Wülste aus der Ebene des zu untersuchenden Kristalles, die in bestimmten Richtungen parabolische Fortsätze ausstrahlen. Abb. 99 gibt schematisch die Druckfigur auf einer Würfelebene eines Kupfereinkristalles, deren Wülste durch Andrücken einer Eisenplatte geebnet wurden.

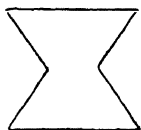



Abb. 102.

Auf den Oktaederebenen hat die Druckfigur die durch Abb. 100 und auf den Dodekaederebenen die durch Abb. 101 schematisch wiedergegebene Form. Wollte man auf den Dodekaederebenen eine Druckfigur ohne Wülste erzeugen, so müßte auf sie ein Druckstift vom Querschnitt der Abb. 102 so aufgesetzt werden, daß die lange Diagonale des Rhombus der Dodekaederebene den langen Seiten des Druckstiftquerschnitts parallel liegt.

[1]) G. Tammann u. A. Müller, Z. Metallk. 18 (1926), 69.

Vergleicht man die Formen der Druckfiguren von Osmond und Cartaud auf den Ebenen der $\gamma$-Eisenkristalle, die von den Verfassern offenbar etwas idealisiert wiedergegeben sind, mit den Figuren, bei denen das Kraftfeld der Symmetrie der Gleitungen entspricht, so findet man volle Übereinstimmung. Dieselben Formen der Druckfiguren entstehen auch auf den Ebenen von Kupfereinkristallen, da die Gitter der $\gamma$-Eisen- und Kupferkristalle beide kubisch flächenzentriert sind.

Die Druckfiguren auf den Ebenen der $\alpha$-Eisenkristalle unterscheiden sich von den auf den $\gamma$-Eisenkristallen nur dadurch, daß auf ihnen die Gleitebenen gekrümmt sind; ein Kennzeichen dafür, daß sich aus dem $\gamma$-Eisen Beimengungen in Form kleiner Partikeln ausgeschieden haben, durch welche ein homogenes Druckfeld enthomogenisiert wird, was die Krümmung und einen wellenförmigen Verlauf der Gleitlinien bewirkt. Damit ist für die Auffindung von ausgeschiedenen Beimengungen ein Kriterium gegeben, welches zur Entscheidung mancher Fragen benutzt werden könnte.[1]) Im kubisch-raumzentrierten Gitter des $\alpha$-Fe sind außer den Gleitungen auf Oktaederebenen noch die auf Ikositetraederebenen (112)[2]) möglich, bei denen während der Gleitung eine Lamelle in eine Zwillingsstellung umklappt, aber an den Druckfiguren des $\alpha$-Fe sind diese Gleitungen nicht zu erkennen.

Die Symmetrie der Druckfiguren wird also bestimmt durch die Gleitebene und Gleitrichtung. Da diese Symmetrie sehr charakteristisch ist, so können die Druckfiguren auch benutzt werden zur Feststellung von Kristallitenebenen in Kristallkonglomeraten. Bis zu einem mittleren Korndurchmesser von 0,5 mm kann dieses Verfahren noch bequem benutzt werden. Um die Mitte des betreffenden Kristalls mit der Nadel zu treffen, müssen zuvor die Begrenzungen der Kristallite durch eine Korngrenzenätzung sichtbar gemacht werden.

Eine elektrolytisch hergestellte Kupferplatte wurde parallel der Kathodenebene angeschliffen und poliert. Darauf ließ man eine 50 %ige Chromsäurelösung 1 Stunde lang einwirken. Etwa die Hälfte der Kristallite war vollkommen blank geblieben, während die andere Hälfte mehr oder weniger stark angegriffen war. Auf 20 der blanken Körner wurden Druckfiguren erzeugt, die alle das in Abb. 99 wiedergegebene Aussehen hatten. Die blankgebliebenen Ebenen entsprechen also nahezu den Würfelebenen.

[1]) Vgl. auch G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. 19 (1927), 85.

[2]) O. Mügge, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 68.

Untersucht man einen Kupfergußbarren, dessen äußere Schichten aus gleichgerichteten Stengelchen bestehen, die senkrecht zur Abkühlungsfläche stehen, wie es bei der typischen Gußstruktur häufig beobachtet wird, so ergibt sich, daß die Ebenen der Stengelchen parallel der Abkühlungsfläche Würfelebenen sind.

Will man in einem Stück Eisen diejenigen Kristallite erkennen, welche mit ihren Würfelflächen mit der Schliffebene zusammenfallen, so preßt man das betreffende Stück in zwei zueinander senkrechten Richtungen parallel der Schliffebene bis zum Hervortreten von Gleitlinien.[1]) Diejenigen Körner, auf denen die Gleitlinien senkrecht zueinander stehen, sind Würfelebenen. Dieses Verfahren läßt sich erweitern. Auf einer Oktaederebene erscheinen drei Gruppen von Gleitlinien, die sich unter Winkeln von 60° schneiden, auf einer Rhombendodekaederebene Systeme, die sich unter Winkeln von etwa 110° bzw. 70° schneiden. Auch Flächen von höheren Indices könnten auf diese Weise erkannt werden.

### b) Die mikroskopische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze, der Kraft, die bleibende Formänderungen hervorruft[2])

Das Auftreten von Gleitflächen oder Verschiebungen der Kristallite bei der Beanspruchung ihrer Konglomerate kann als Kennzeichen für das Eintreten einer dauernden Deformation und daher auch als Kennzeichen für die Überschreitung der Elastizitätsgrenze betrachtet werden.

Die ersten Gleitlinien, welche auf der polierten Schliffebene auftreten, sollten senkrecht zur Druck- oder Zugrichtung verlaufen. In der Festigkeitslehre wird gezeigt, daß beim Zerdrücken eines homogenen Würfels derselbe nach Ebenen aufspaltet, welche durch die Kanten des Würfels gehen, die senkrecht zur Druckrichtung verlaufen. Auf diesen Ebenen hat die Druckfestigkeit einen minimalen Wert. Wenn in einem Kristallit die Gleitebene um 45° zur Druckrichtung geneigt ist und die Gleitrichtung senkrecht zur Schnittlinie der Gleit- und Schliffebene steht, so wird in diesen Kristalliten vor allen anderen das Gleiten erfolgen.

Das Verfahren zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze, die sich auf die mikroskopische Beobachtung einer polierten Fläche des durch Druck oder Zug beanspruchten Metallstückes bei langsam

---

[1]) F. Osmond u. G. Cartaud, Revue de Métallurgie 3 II (1906), 527.

[2]) O. Faust u. G. Tammann, Z. phys. Chem. 75 (1911), 108.

wachsender Beanspruchung desselben gründet, läßt erkennen, um welchen Vorgang es sich bei der Überschreitung der Elastizitätsgrenze handelt, ob nämlich zuerst Gleitflächenbildung oder Kristallitenverschiebung eintritt, die Festigkeit der Kristallite also größer ist als die ihrer Zusammenhänge untereinander, oder ob das Gegenteil zutrifft.

In Tab. 7 sind die Beobachtungen über die Art und Weise, in der dauernde Deformationen an Metallwürfeln bei Beanspruchung durch Druck oder Zug parallel der einen polierten Würfelebene auftreten, für einige Metalle zusammengestellt. Um die Metalle in ihren natürlichen Zustand mit möglichst kleiner Elastizitätsgrenze zu bringen, wurden die schwerer schmelzbaren Metalle eine halbe Stunde auf Temperaturen von 100—200$^0$ unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt, die leichter schmelzbaren in Sandformen gegossen.

Beim Au und Cu traten zuerst Gleitlinien auf, beim Ag folgte dem Auftreten der Gleitlinien fast unmittelbar die Verschiebung der Kristallite. Die Konglomeratfestigkeit ist also bei den drei duktilsten Metallen größer als die Festigkeit der Kristallite; besonders gilt das für Au und dann für Cu; beim Ag sind die beiden Festigkeiten einander fast gleich.

Bei den anderen Metallen bleibt die Festigkeit des Konglomerates nicht unerheblich hinter der der Kristallite zurück. Beim Fe, Ni, Zn und Mg treten zuerst die Verschiebungen einzelner Kristallite auf, und erst bei erheblich höheren Beanspruchungen bilden sich Gleitlinien. Beim Al, Sn und Cd treten Konglomerate von Kristalliten aus der polierten Oberfläche hervor.

Beansprucht man ein Metall über seine Elastizitätsgrenze durch langsame Steigerung des Druckes oder Zuges und poliert dann die Beobachtungsebene von neuem, so sieht man bei erneuter Beanspruchung die Zeichen der dauernden Deformation, Kristallitenverschiebung oder Gleitlinien, wieder auftreten bei dem höchsten Druck des ersten Versuches. In dieser Weise kann man den Druck der dauernden Deformation bis zu einem Grenzdruck erhöhen, bei dem der Würfel zu fließen beginnt. Dieses Verfahren ist natürlich ziemlich zeitraubend, gestattet aber, den Fließdruck in recht enge Grenzen einzuschließen. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Druck auf dem Würfel sofort über den Fließdruck erhöht und den Druck beobachtet, der sich unter beständigem Sinken desselben von selbst als Grenze des Fließdruckes einstellt. Hat man diesen Druck ermittelt, so kann durch mikroskopische Beobachtung

Tabelle 7

| Metall | Vorbehandlung | $U$ = Elastizitätsgrenze | Bemerkungen | $O$ = Fließdruck | Bemerkungen | $\frac{O}{U}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gold | auf 1000° erhitzt | 46 kg pro qcm | ½% Fehler 4 Versuche | — | — | — |
| Silber | gegossen, auf 800° erhitzt | 86 „ „ „ | 4% Fehler 2 Versuche | — | — | — |
| Kupfer | geschmolzen, langsam abgekühlt | 203 „ „ „ | 1% Fehler 16 Versuche | 2780 kg pro qcm | 6% Fehler 4 Versuche | 13,7 |
| „ | geschmolzen, schnell abgekühlt | 350 „ „ „ | — | — | — | — |
| Aluminium | im $H$-Strom geschmolzen, langsam abgekühlt | 283 „ „ „ | 5% Fehler 11 Versuche | 600 „ „ „ | 6% Fehler 6 Versuche | 2,33 |
| Blei | geschmolzen, langsam abgekühlt | 25 „ „ „ | 8% Fehler 4 Versuche | 102 „ „ „ | 8% Fehler 4 Versuche | 4,08 |
| Eisen | stark geglüht | 2370 „ „ „ | 1% Fehler 6 Versuche | 5840—6000 kg „ | 4 Versuche | 2,46 |
| Cadmium | geschmolzen, langsam abgekühlt | 27,7 „ „ „ | ½% Fehler 4 Versuche | 109 kg pro qcm | 8% Fehler 4 Versuche | 3,61 |
| Magnesium | im $H$-Strom auf 600° 1 Stunde erhitzt | 118 „ „ „ | 10% Fehler 6 Versuche | 580 „ „ „ | 8% Fehler 4 Versuche | 4,92 |
| Nickel | 1 Stunde auf 1350° erhitzt | 788 „ „ „ | 6% Fehler 4 Versuche | 5570 „ „ „ | 10% Fehler 4 Versuche | 7,78 |
| Zinn | geschmolzen, langsam abgekühlt | 34 „ „ „ | 1% Fehler 4 Versuche | 54,8 „ „ „ | 3% Fehler 3 Versuche | 1,64 |
| Zink | geschmolzen, langsam abgekühlt | 124,5 „ „ „ | ½% Fehler 4 Versuche | 770 „ „ „ | 5% Fehler 4 Versuche | 6,85 |
| „ | geschmolzen, schnell abgekühlt | 220 „ „ „ | — | — | — | — |

festgestellt werden, daß bei geringen Überschreitungen dieses Druckes auf der frisch polierten Beobachtungsfläche die Kennzeichen dauernder Deformation auftreten. Zur Reduktion der beobachteten Drucke auf die Flächeneinheit muß natürlich der Querschnitt des Würfels zum Schluß gemessen werden.

Bei der Beanspruchung durch Zug findet man dieselben Werte der Elastizitätsgrenze wie bei der Beanspruchung durch Druck:

Tabelle 8

| | Elastizitätsgrenze | |
|---|---|---|
| | Wirkung des Zuges | Wirkung des Druckes |
| Nickel | 791,9 kg/qcm | 788 kg/qcm |
| Kupfer | 203,8 „ | 203 „ |
| Zink | 122,75 „ | 124,5 „ |
| Cadmium | 27,3 „ | 27,7 „ |

Die mikroskopischen Erscheinungen bei der Wirkung eines Zuges sind denen bei der Wirkung eines Druckes sehr ähnlich.

## 2. Die Verfahren zur Bestimmung der Kristallitenorientierung

### a) Das Verfahren des Ätzschimmers

Bei der Wirkung schnell lösender Ätzmittel auf die Schliffebene eines Metallstückes entsteht der metallische Mohr (moiré metallique), die Kornfelderätzung, bei der Wirkung langsam lösender Ätzmittel die Korngrenzenätzung. Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Kornfelderätzung dürfen sich bei der Ätzung keine Gase entwickeln, daher sind die Lösungen der Salze von Persulfaten, z. B. Ammoniumpersulfat, zur Kornfelderätzung von Kupfer, Eisen und Zink sehr geeignet. Nach der Ätzung reflektieren die Schliffebenen der einzelnen Körner auffallendes Licht nach verschiedenen Richtungen, wodurch sie heller und dunkler erscheinen, und beim Drehen des Schliffes ändert sich die Intensität des reflektierten Lichtes.

An einer grobkörnigen, geätzten Schliffebene kann man schon mit unbewaffnetem Auge erkennen, daß beim Drehen der Schliffebene um 360° einige Körner zweimal, andere dreimal und noch andere viermal aufleuchten. Ätzgrübchen oder Ätzhügel sind auf der Schliffebene in der Regel auch bei 600—800facher Vergrößerung unter dem Metallmikroskop nicht zu erkennen, der Schimmer ist auf jeder Kristallitenebene ein ganz gleichmäßiger. Es müssen also sehr kleine Ätzgrübchen oder Ätzhügelchen bei der Ätzung entstehen. Bilden sich bei langem Ätzen größere, so sind sie an ihren punktartigen Reflexen zu erkennen.

Zu den folgenden Untersuchungen ist es nötig, das gewöhnliche Metallmikroskop mit einem Drehtisch zu versehen und das Präparat mit nicht ganz parallelem Licht zu beleuchten. Durch diese Beleuchtungsart ist der anzuwendenden Vergrößerung, bis 200fach, und damit auch der zu untersuchenden Korngröße eine Grenze gesetzt. Mit dem Buschkondensator[1]) kann man bis zu 400facher Vergrößerung arbeiten.

Es liegt nahe, die zweimalige Reflexion den Dodekaederebenen zuzuschreiben, da auf ihnen nach den Erfahrungen von F. Becke an Mineralien häufig Rillen entstehen, die dreimalige den Oktaeder- und die viermalige den Würfelebenen. Auffallend war es, daß Übergangsreflexionen nicht oder nur selten beobachtet wurden, offenbar tragen die schnell wirkenden Lösungsmittel die höher indizierten Ebenen keilförmig ab, so daß nur die dichter mit Atomen besetzten Netzebenen übrig bleiben.

Zur Berechnung der Häufigkeitszahlen auf einer beliebig orientierten Schliffebene durch ein regellos orientiertes Kristallitenkonglomerat (6 Würfel-, 8 Oktaeder- und 12 Dodekaederebenen) hat man diese Zahlen durch ihre Summe (26) zu dividieren und mit 100 zu multiplizieren.

| Es ergeben sich: für | (100) | (111) | (011) |
|---|---|---|---|
| | 23% | 31% | 46%. |

Die Annahme, daß die viermalige Reflexion der Würfelebene, die dreimalige der Oktaederebene und die viermalige der Dodekaederebene zukommt, wurde durch die Bestimmung der Reflexionen an bekannten Ebenen von Kupferkriställchen, geätzt mit 10%iger Ammoniumpersulfatlösung, bestätigt.[2])

Auf der Würfelfläche entstehen zahlreiche quadratisch begrenzte Ätzgrübchen, deren Begrenzung parallel den Würfelkanten verläuft (Abb. 103). Außerdem entstehen aber noch zahlreiche kleine, bei 900facher Vergrößerung nicht sichtbare Ätzfiguren derselben Lage. Denn auf dem Drehtisch zeigt die geätzte Kristallfläche einen gleichmäßigen maximalen Glanz, wenn das Licht senkrecht zur Würfelkante einfällt. Diese Reflexionsrichtungen sind in Abb. 103 und den folgenden Abbildungen durch Pfeile angedeutet. Wären auf den geätzten Würfelflächen nur die größeren Ätzgrübchen vorhanden, so würde punktförmige Reflexion auftreten.

[1]) E. Busch in Rathenow.

[2]) G. Tammann u. A. Müller, Z. Metallk. 18 (1926), 69.

Auf den Oktaederflächen entstehen zahlreiche Ätzhügel, deren Lage zur Oktaederebene in Abb. 104 angedeutet ist. Der maximale Glanz wird beobachtet, wenn das Licht senkrecht zu den Oktaederkanten einfällt. Ätzgrübchen würden das Maximum zeigen, wenn die Richtung des Lichtstrahles um 30° zu jener Richtung gedreht wäre.

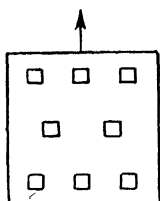



Abb. 103.
Ätzgrübchen auf den Würfelebenen des Cu

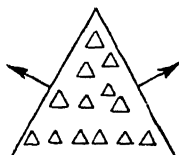



Abb. 104.
Ätzhügel auf den Oktaederebenen des Cu

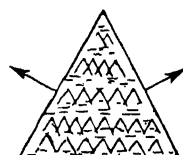



Abb. 105.
Ätzhügel auf den Ikositetraederebenen des Cu

Nicht selten kommt es vor, daß nach der Ätzung der Höchstglanz nur zweimal, und zwar beim Drehen um 120°, beobachtet wird (Abb. 105). In diesem Falle ragt nur die eine Ecke des Ätzhügels aus der Oktaederebene hervor. Diese Ätzung ist der Ikositetraederebene eigentümlich.

Auf der angeschliffenen und polierten Rhombendodekaederebene bilden sich Ätzrillen, die der kurzen Diagonale des Rhombendodekaeders parallel laufen (Abb. 106).

Diese Resultate wurden noch kontrolliert an einer Kupfereinkristallkugel[1]), die mit einer $20^{0}/_{0}$igen Lösung von Ammoniumpersulfat geätzt wurde. Überraschenderweise ergab sich, daß auf den größten Kreisen, welche die Dodekaederpole verbinden und über die Ikositetraederpole gehen, in der Nähe der letzteren tiefe Ätzrillen senkrecht zu diesen Kreisen entstehen, während hier dreimalige Reflexion oder zweimalige nach dem Drehen um 120° zu erwarten war. An den Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederpolen traten die normalen Reflexionen auf. Daher sind die Häufigkeitszahlen zu korrigieren, und zwar sind von denen der Dodekaeder $7^{0}/_{0}$ abzuziehen, den Würfelflächen $5^{0}/_{0}$ und den Oktaederzahlen $2^{0}/_{0}$ hinzuzuzählen.[2]) Die korrigierten Häufigkeiten der vier-, drei- und zweimaligen Reflexe

Abb. 106.
Ätzrillen auf den Dodekaederebenen des Cu

[1]) K. W. HAUSSER u. P. SCHOLZ, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 5. (1927), 144.

[2]) G. TAMMANN u. F. SARTORIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 97.

auf der Kupfereinkristallkugel stimmen mit den ebenso korrigierten Häufigkeitszahlen der Kristallite auf der Schliffebene durch ein Kupferstück mit regelloser Kristallitenorientierung überein, gezählt wurden 300 Kristallite.

Bei den im folgenden angegebenen Häufigkeitszahlen sind diese Korrekturen nicht angebracht, da möglicherweise die sie verursachende Abnormität in der Form der Ätzfiguren nur beim Kupfer auftritt. Außerdem sind die Korrekturen nicht so erheblich, daß sie das allgemeine Bild der Änderung der Kristallitenorientierung bei plastischen Deformationen und beim Ausglühen der Werkstücke beeinflussen.

In folgender Tabelle sind diese Zahlen verglichen mit den nach der Gleitebenenmethode von OSMOND ermittelten. Die Ausführung dieser Zählungen ist viel zeitraubender als die nach der Schimmermethode und die Ableitung der Indizes der Kristallitenebenen aus den Lagen der Gleitlinien auf ihnen nicht ganz einfach.[1]) Daher wurden die Zählungen nur an 30 Kristalliten ausgeführt, wodurch die Abweichung der so gefundenen Häufigkeitszahlen von den in anderer Weise gefundenen bedingt ist.

| Indizes | (100) | (111) | (101) |
|---|---|---|---|
| Nach der Kugelätzung | (18%) | (29%) | (53%) |
| Korrigiert | 23% | 31% | 46% |
| Nach Zählung von 300 Kristalliten auf der Schliffebene eines Kupferstückes | (18%) | (30%) | (52%) |
| Korrigiert | 23% | 32% | 45% |
| Nach der Gleitebenenmethode | 26% | 22% | 52% |
| Berechnete Häufigkeit der Hauptebenen | 23% | 31% | 46% |

## b) Das Verfahren der Anlauffarben

Beim Erhitzen an der Luft oder bei der Einwirkung von Jod oder Schwefelwasserstoff und anderen Agenzien treten auf den Metallen Anlauffarben auf. Wenn der Polierstaub von der Oberfläche durch Abätzen sehr vorsichtig entfernt ist, laufen die Ebenen verschiedener Kristallite mit recht verschiedener Geschwindigkeit an.

Das chemische Agens muß die Schicht der Reaktionsprodukte durchdringen, die Einwirkung auf das Metall selbst geht momentan vor sich. Da die Durchlässigkeiten jener Schichten auf verschiedenen Kristallitenebenen verschieden sind, so muß die kristallographische Orientierung jener Schichten von der Ebene, auf der sie sich bilden, abhängen, und damit auch ihr Durchlassungsvermögen.

[1]) G. TAMMANN u. H. H. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 347.

Erhitzt man Kupferkriställchen an der Luft auf 260°, so beobachtet man auf den Würfel- und Oktaederebenen nach den Zeiten $z$ in Minuten die angegebenen Farben, denen die äquivalenten Luftschichtdicken in $\mu\mu$ entsprechen.

| Würfel | | Oktaeder | | Farbe |
|---|---|---|---|---|
| $z$ | $\mu\mu$ | $z$ | $\mu\mu$ | |
| 5 | 245 | 1,4 | 245 | rot |
| 9,5 | 257 | 2 | 257 | purpur |
| 20 | 272 | — | — | violett |
| 60 | 300 | 2,9 | 300 | himmelblau |
| | | 5,8 | 435 | gelb |
| | | 8,8 | 520 | purpur |
| | | 11,25 | 570 | blau |
| | | 13 | 600 | meergrün |
| | | 20 | 690 | gelbgrün |

Die Oktaederebene läuft also viel schneller an als die Würfelebene, die Dodekaederebene läuft etwas schneller an als die Oktaederebene, doch sind diese Unterschiede nicht groß.

Läßt man ein weiches Kupferplättchen so weit anlaufen, daß die am langsamsten anlaufenden Kristallite violett bis indigo, die am schnellsten angelaufenen gelb sind, und zählt in einem Bezirk von 50 Kristalliten die verschieden gefärbten aus, so stimmen die gefundenen Häufigkeitszahlen mit den nach dem maximalen Glanz bestimmten überein.

| Ebene | Farbe | Luftschichtdicke in $\mu\mu$ | Anzahl nach der Färbung % | Anzahl nach dem max. Glanz % |
|---|---|---|---|---|
| (100) | violett-indigo | 272—282 | 48 | 44 |
| (111) | gelb-grün | 409 | 19 } 52 | 36 } 56 |
| (101) | gelb | 435 | 33 | 20 |

In diesem weichen Kupferplättchen befinden sich mehr Kristallite mit ihren Würfelebenen auf der Oberfläche des Plättchens als der regellosen Orientierung entspricht. Nach längerem Glühen auf 1000° wächst die Zahl der Würfelebenen noch stärker an. Preßt man aus solchen Blechen Zündhütchen, so tritt die Zipfelbildung[1]) ein.

### c) Das röntgenometrische Verfahren[2])

Geht ein Röntgenstrahl bestimmter Wellenlänge durch einen Zylinder, bestehend aus sehr kleinen, regellos orientierten Kriställchen,

[1]) W. KÖSTER, Z. Metallk. 19 (1928), 189.

[2]) M. ETTISCH, M. POLANYI u. K. WEISSENBERG, Z. Physik 7 (1921), 181; Z. phys. Chem. 99 (1921), 332.

so entstehen auf einer hinter dem Zylinder senkrecht zur Strahlrichtung stehenden photographischen Platte eine Reihe von konzentrischen Kreisen um den Durchstoßpunkt des Strahles. Der Vereinfachung wegen denken wir uns die von einem Netzebenenpaar herrührenden Kreise als einen. Diese Kreise sind ja daran zu erkennen, daß ihre sin $\vartheta$ sich wie ganze Zahlen verhalten. Jeder Kreis entspricht einer bestimmten Netzebene der Kriställchen und jeder Punkt eines Kreises einem bestimmten Kriställchen. Werden die Kriställchen allmählich einander parallel gerichtet, so werden bis auf einen Kreis die anderen undeutlicher, und diese Kreislinie schrumpft bei gleicher Orientierung aller Kriställchen zu einem Punkt, für den wie für die Kreise die Reflexionsbeziehung

$$\sin\vartheta = \frac{n\lambda}{2d}$$

gilt.

Wenn die Wellenlänge $\lambda$, die ganze Zahl $n$ und sin $\vartheta$ bekannt sind, so ergibt sich der Abstand $d$ des reflektierenden Netzebenenpaares, und wenn die Abstände der Netzebenen parallel den Würfelebenen bekannt sind, so kann ermittelt werden, zu welchem Netzebenenpaar der gemessene Abstand $d$ gehört, wodurch die Orientierung der Kriställchen bestimmt ist. Die Richtigkeit der Rechnung kann durch folgenden Versuch kontrolliert werden. Bringt man den Zylinder mit den parallel gerichteten Kriställchen, einen harten Draht, in den Röntgenstrahl, so daß er mit ihm den Winkel $\vartheta$ bildet, so muß auf der photographischen Platte auf ihrer Schnittlinie mit der durch den Strahl und den Zylinder gehenden Ebene ein Fleck entstehen. Aus dem Durchmesser des Flecks kann die Abweichung der Kriställchen von ihrer parallelen Lage beurteilt werden.

Erhitzt man die Drähte, so ändern sich ihre Röntgendiagramme, die Anhäufungen der Schwärzungen lösen sich in einzelne Punkte auf, die sich auf mehrere Kreise verteilen.

Diese Untersuchungen ergaben, daß in den harten Drähten raumzentrierter Metalle, wie $\alpha$-Fe und W, Dodekaederebenen, und daß in den den flächenzentrierten, wie Cu und Al, Oktaeder-, aber auch Würfelebenen auf ihren Querschnitten liegen.

Beim Drahtziehen des $\alpha$-Fe stellen sich also wie beim Recken Dodekaederebenen senkrecht zur Zugrichtung und beim Cu die Oktaederebenen. Beim Recken und Drahtziehen ist die Endlage der Kristallitenorientierung dieselbe, nach ihr hin ändert sie sich auch zu Beginn des Walzens, bei höheren Walzgraden kann sie sich auch,

besonders beim Cu, wie beim Stauchen ändern, also sich umorientieren. Die Änderung der Kristallitenorientierung beim Stauchen unter parallelepipedischer Verformung ist eingehend untersucht.[1])

## 3. Die Änderung der Kristallitenorientierung in polykristallinen Werkstücken bei ihrer Verformung[2])

Die plastische Verformung wird dann am leichtesten vor sich gehen, wenn alle Kristallite zur Richtung der verformenden Kraft so gelagert sind, daß ihre Gleitebenen symmetrisch zur wirkenden Kraftrichtung liegen und ihre Gleitrichtungen möglichst kleine Winkel mit ihr bilden. Wenn die ursprüngliche Kristallitenorientierung die regellose ist, so muß bei der Verformung der größte Teil der Kristallite sich so drehen, daß ihre Gleitebenen in jene symmetrische Lage geraten. Auf einer Schliffebene parallel oder senkrecht der wirkenden Kraft wird also mit wachsendem Verformungsgrade eine Änderung der Zahl der Kristallitenebenen der drei Hauptebenengruppen zu erkennen sein, und die Ebenenzahl je einer der Hauptgruppen wird sich mit dem Verformungsgrade in charakteristischer Weise ändern je nach der kristallographischen Lage der Gleitebene und der Art der Formänderung.

### a) Das Recken

Weicheisen

Die Gleitebenen sind die Ikositetraederebenen: $a\,b\,c$ und $d\,e\,c$ in einem als Würfel gedachten Kristalliten (Abb. 107). Bei ihrer symmetrischen Lage zur Reckrichtung bildet die Gleitrichtung $cf$ mit der Zugrichtung den Winkel von 35°.

Die in der Gleitrichtung wirkende Kraft ist also $P = P_0 \cos 35^0$, wenn $P_0$ die Reckkraft in kg/cm² in der Zugrichtung bezeichnet.

Abb. 107.
Durch Reckbehandlung hervorgerufene Lage von Eisenkristallen in bezug auf Zug- und Gleitrichtung

Auf Schliffebenen parallel der Reckrichtung durch die Einschnür- und Rißstelle liegen in der Tat Würfelebenen mit ihren Diagonalen

[1]) F. Wever u. W. E. Schmid, Z. Metallk. 22 (1930), 133.
[2]) G. Tammann u. A. Heinzel, Archiv Eisenhüttenwesen 1 (1928), 663.

in der Zugrichtung, oder ein Dodekaederebenenpaar senkrecht zur Zugrichtung, parallel der Rißebene, was durch das Ätzverfahren und röntgenometrische Untersuchungen bestätigt wird.

Kupfer

Da beim Kupfer die Gleitebene die Oktaederebene und die Gleitrichtungen ihre Höhen sind, so streben die in den Kristalliten gedachten Oktaeder in die durch Abb. 108 beschriebene Lage zur Zugrichtung. Die Komponente der Zugkraft in der Gleitrichtung ist hier $P = P_0 \cos 19{,}5^0$.

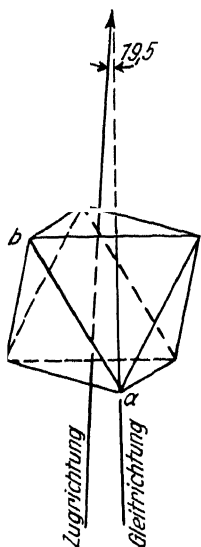



Abb. 108. Durch Reckbehandlung hervorgerufene Lage von Kupferkristallen in bezug auf Zug- und Gleitrichtung

Die durch Abb. 108 beschriebene Lage wird bestätigt durch röntgenometrische Messungen[1]) und durch das Ätzverfahren, hiernach ergeben sich für die drei Gruppen der Hauptebenen auf der Schliffebene der Zerreißstäbe parallel der Zugrichtung folgende Häufigkeitszahlen.

| | (111) | (110) | (100) |
|---|---|---|---|
| An der Einspannstelle | 34 | 38 | 28 |
| Im Mittelstück des Stabes | 16 | 59 | 25 |
| An der Rißstelle | 0 | 96 | 4 |

Die Zahl der Dodekaederebenen wächst mit der Annäherung an die Reißstelle. Das Fließen vollzieht sich also bei hohen Reckgraden auf den Oktaederebenen der Abb. 108, deren Kanten von Dodekaederebenen abgestumpft werden.

## b) Das Stauchen

Weicheisen

Mit wachsender Höhenabnahme des Stauchstückes nimmt auf den Schnitten senkrecht zur Druckrichtung die Zahl der Oktaederebenen (111) zu.

| Höhenabnahme in % | Häufigkeitszahlen (111) | (110) | (100) | Zahl der Kristallite pro 1 mm² |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 27 | 53 | 20 | 100 |
| 10 | 40 | 36 | 24 | 100 |
| 20 | 58 | 26 | 16 | 65 |
| 30 | 70 | 20 | 10 | 60 |

[1]) F. Körber, Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung 3 (1922), 11; H. Mark u. K. Weissenberg, Z. Physik 14 (1923), 328; E. Schmid u. G. Wassermann, Z. Metallk. 19 (1927), 325.

Mit wachsender Stauchung drehen sich Oktaederebenen in die Richtung senkrecht zur Druckrichtung, in dieser Stellung liegen drei Ikositetraederebenen symmetrisch zur Druckrichtung, und ihre Gleitrichtungen bilden mit der Stauchrichtung die Winkel von 70°.

Außer der Gleitung auf Ikositetraederebenen kann im Eisen noch eine auf den Oktaederebenen vor sich gehen. In diesem Falle würden beim Anwachsen der Oktaederebenen auf Schnitten senkrecht zur Druckrichtung die Gleitrichtungen mit der Druckrichtung Winkel von nur 20° bilden. Es würde also in diesem Falle die Gleitung erst bei erheblich größeren Drucken eintreten, als wenn sie auf den Ikositetraederebenen vor sich geht, wo jener Winkel 70° beträgt. Für das Gleiten auf Ikositetraederebenen spricht auch die Bildung zahlreicher Zwillingslamellen in den Eisenkristalliten, welche mit dieser Art des Gleitens verknüpft ist, während sie bei der anderen Art fehlen muß.

## Kupfer

Die Änderung der Kristallitenorientierung auf Schnitten senkrecht zur Druckrichtung in Abhängigkeit von der Höhenabnahme des Stauchstückes gibt die folgende Tabelle.

| Höhenabnahme in % | Häufigkeitszahlen (111) | (110) | (100) | Zahl der Kristallite auf 1 mm² |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 37 | 42 | 21 | 175 |
| 10 | 40 | 48 | 12 | 150 |
| 20 | 27 | 66 | 6 | 125 |
| 25 | 30 | 68 | 2 | 125 |

Mit wachsendem Stauchgrade wächst die Zahl der Dodekaederebenen (110) auf Ebenen senkrecht zur Druckrichtung, daraus folgt, daß die Kristallite in eine Stellung zur Druckrichtung streben, die durch Abb. 109 beschrieben wird. Ganz ähnlich ist die Einstellung der Kristallite beim Stauchen des Aluminiums.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß die Schubkräfte, welche bei der Gleitung wirken, bei den beschriebenen Kristallitenorientierungen zur Zug- und Druckrichtung größer sind als bei anderen Lagen, daher muß die Gleitung am leichtesten vor sich gehen, wenn die beschriebenen Lagen erreicht werden. Gerade diese Lagen sind als Endlagen durch das Verfahren des maximalen Ätzschimmers festgelegt.

In der folgenden Tabelle sind zusammengestellt die Winkel $x$ der Kraftrichtungen mit den Gleitrichtungen und die in ihnen wirkenden Kraftkomponenten des Zuges $P_z$ oder des Druckes $P_d$, wenn die in der Kraftrichtung wirkende Kraft $P_0$ kg/cm² beträgt. $P_z = P_0 \cos x$ und $P_d = P_0 \sin x$.

| Gleitebene | | dreizählig | vierzählig | zweizählig |
|---|---|---|---|---|
| Oktaederebene | $x$ | 19,5° | 35° | 55° |
| (flächenzentriert) | $P_z$ | **0,943** $P_0$ | 0,574 $P_0$ | 0,334 $P_0$ |
| | $P_d$ | 0,334 $P_0$ | 0,574 $P_0$ | **0,819** $P_0$ |
| Ikositetraederebene | $x$ | 70° | 55° | 35° |
| (raumzentriert) | $P_z$ | 0,342 $P_0$ | 0,574 $P_0$ | **0,819** $P_0$ |
| | $P_d$ | **0,940** $P_0$ | 0,819 $P_0$ | 0,574 $P_0$ |

Wenn die vierzählige Symmetrieachse parallel der Kraftrichtung liegt, also diese senkrecht auf einer Würfelebene steht, so sind die Schubkomponenten kleiner als bei den anderen Orientierungen, daher tritt nicht bei jener Lage, sondern bei einer der anderen, den der Abb. 108 u. 109, die Gleitung ein, diese Metalle sind die flächenzentrierten: Cu, Au, Ag und Al, für die das auch durch das Verfahren des maximalen Ätzschimmers erwiesen ist. Beim raumzentrierten $\alpha$-Eisen dagegen tritt die Gleitung bei Zugwirkung bei der Lage der Abb. 107 am leichtesten ein, und bei Druckwirkung, wenn drei Ikositetraederebenen symmetrisch zur Druckrichtung liegen.

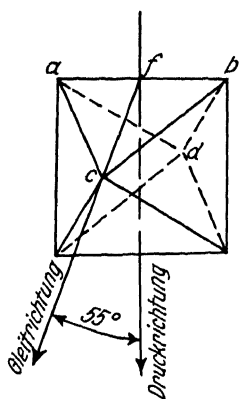



Abb. 109.
Durch Stauchung hervorgerufene Lage von Kupferkristallen in bezug auf Druck- und Gleitrichtung

Beim Stauchen fließt das Metall nach allen Seiten auseinander und nicht wie unter Wirkung des Zuges nur in einer Richtung. Daher ist auch senkrecht zur Druckrichtung keine Gleichrichtung der Kristallite vorhanden, oder nur dann, wenn der Werkstoff durch den Druck in eine bestimmte Richtung gepreßt wird.

## c) Das Walzen

Die Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen zeichnet sich vor der beim Recken und Stauchen eintretenden dadurch aus, daß bei einem gewissen Walzgrad eine völlige Umorientierung eintritt, die sich durch eine Zerteilung der ausgewalzten Lamellen ankündigt. Der Walzgrad, bei dem der zweite Abschnitt den ersten ablöst, wechselt von Metall zu Metall und hängt vom Anwachsen der Reibung bei der Gleitung ab.

Die Änderung der Kristallitenorientierung im ersten Teil des Walzvorganges verläuft wie beim Recken des betreffenden Metalles, und die im zweiten Walzabschnitt entspricht der beim Stauchen. Hieraus folgt, daß die Kräfte im ersten Abschnitt wie Zugkräfte wirken, daß also hauptsächlich das Drehen der Walzen wirkt, während im zweiten Abschnitt der Druck der Walzen wie beim Stauchen wirkt.

Im ersten Abschnitt des Walzens stellen sich daher die Kristallite mit flächenzentrierten Gittern (Cu, Al) so ein, daß eine dreizählige Symmetrieachse parallel der Walzrichtung verläuft, und zwar so, daß eine Ikositetraederebene mit der Walzebene zusammenfällt.[1]) Denn nur bei dieser Lage ist es möglich, daß das Gleiten auf drei Oktaederebenen in der Richtung ihrer Höhen vor sich geht. Man hat sich vorzustellen, daß die Kante *bc* des Oktaeders (Abb. 108) mit der Walzebene zusammenfällt, daß die Ecke *a* über der Walzebene (Zeichenebene) liegt, und daß der Winkel zwischen der Zeichenebene und der Oktaederebene, *a b c*, 19,5° beträgt.

Bei den raumzentrierten Eisenkristalliten liegt im ersten Walzabschnitt die Gleitebene des Ikositetraeders *abc* (Abb. 107) unter der Walzebene, die mit der Würfelebene *ghab* zusammenfällt[2]), und schneidet diese in der Geraden *ab*. Beide Flächen bilden miteinander den Winkel von 35°.

Die Gleitrichtung stellt sich im ersten Abschnitt der Walzrichtung parallel.

Im zweiten Walzabschnitt, in dem durch Zerteilung der Kristallite eine Umorientierung stattfindet, wächst beim Cu und Al die Zahl der Dodekaederebenen auf der Walzebene, entsprechend der Lage der Abb. 108. (Die Dodekaederebene stumpft die Kante *ab* ab.) Im zweiten Walzabschnitt des raumzentrierten Eisens wächst die Zahl der Oktaederebenen auf der Walzebene, in diese Orientierung gehen auch die Kristallite beim Stauchen über.

Die Orientierung der Kristallite des ersten Walzabschnitts kann noch in dem zweiten Abschnitt verfolgt werden, beim Eisen bis zu Walzgraden über 80%, namentlich aber beim Al, bei dem die Erscheinungen des zweiten Abschnittes sich erst über 80% Walzgrad bemerkbar machen. Wegen dieser Übereinanderlagerung der Orientierungen beider Walzabschnitte wurden als Resultate röntgenometrischer Untersuchungen zwei Endlagen nebeneinander angegeben.[3])

## d) Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen dünner Plättchen

Kupfer[4])

Beim Walzen gleiten Teile der Kristallite unter Drehungen auf der Oktaederebene. Dadurch nehmen bis zu einem Walzgrade von

[1]) F. Wever, Z. Physik 28 (1924), 69; Z. techn. Physik 8 (1927), 404.
[2]) F. Körber, Stahl u. Eisen 45 (1925), 217.
[3]) v. Göler u. G. Sachs, Z. Physik 41 (1927), 873.
[4]) G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. 19 (1927), 82.

30—40% die Oktaederebenen in der Walzebene zu. Bei höheren Walzgraden, die eine stärkere Verlängerung des Kornes hervorbringen, beginnt eine Zerteilung der Kristallite in Querstreifen, die sich durch ihre Orientierung voneinander unterscheiden. In Abb. 110 sind, um die Orientierung dieser Querstreifen kenntlich zu machen, die Formen der nicht sichtbaren Ätzfiguren, die sich aber aus der Reflexion ergeben, eingezeichnet. Während dieser Teilung nimmt die Zahl der Oktaederebenen in der Walzfläche ab, und die Zahl der Dodekaederebenen nimmt gleichzeitig zu. Bei höheren Walzgraden (60—70%) stellen die Dodekaederebenen sich zur Walzrichtung so ein, daß die Ätzrillen (parallel der kurzen Diagonale) unter 35 ± 5° die Walzrichtung schneiden. Die ganze langgestreckte Faser reflektiert dann wieder einheitlich.

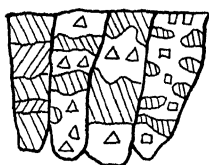



Abb. 110.
Zerteilung der Kristallite

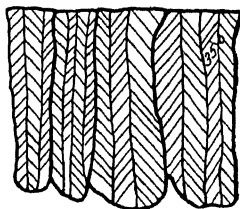



Abb. 111.
Aufspaltung der Lamellen

Bei Walzgraden über 80% spalten sich die Lamellen in schmale, fast geradlinig begrenzte Streifen auf (vgl. Abb. 111). Auf abwechselnden Lamellen laufen die Ätzrillen einander parallel, auf benachbarten liegen sie symmetrisch zur Walzrichtung und schneiden diese unter 35 ± 5°.

Mit steigendem Walzgrade spalten sich die Lamellen weiter auf, werden also schmäler, so daß man bei 150facher Vergrößerung die einzelnen Lamellen nicht mehr unterscheiden kann. Beim Ätzen entstehen dann nur noch Rillen, die über mehrere ursprüngliche Körner hinweglaufen.

Der Grund für das Verschwinden der Kornfelderätzung ist also nicht in einer Gitterdeformation zu sehen, sondern wird durch starke Zwillingsbildung verursacht.

Der Walzvorgang beim Kupfer geht in drei Stufen vor sich, die sich voneinander durch die Art unterscheiden, in der sich die gegeneinander gleitenden Kristallitenlamellen unter Drehungen zur Walzrichtung orientieren.

Beim Walzen eines grobkörnigen Kupferstücks mit Walzstichen von 2% und Ätzen mit einer 20%igen Ammoniumpersulfatlösung wurden folgende Häufigkeitszahlen für die drei Hauptebenengruppen gefunden.

| Walzgrad | (001) | (111) | (101) | Höhe (111) | Kurze Diagonale (101) |
|---|---|---|---|---|---|
| ungewalzt | 49 | 8 | 43 | — | — |
| 10 | 45 | 14 | 41 | — | — |
| 33 | 41 | 43 | 16 | 85 ? | 60 |
| 43 | 41 | 31 | 28 | 60 ? | 50 |
| 50 | 25 | 12 | 63 | 100 | 57 |
| 60 | 17 | 0 | 83 | | 100 |
| 85 | 7 | 0 | 93 | | |
| 94 | 0 | 0 | 100 | | |

Bei einem Walzgrade von 10% ist nur eine geringe Änderung der Orientierung zu beobachten; die Oktaederebenen haben etwas zugenommen. Bei 33% Walzgrad steigt die Ebenenzahl der Oktaedergruppe stark an, und 85% dieser Ebenen liegen in der Richtung der Oktaederhöhen parallel der Walzrichtung. Ungefähr 70% der Flächen der Oktaedergruppe zeigen aber nicht dreimalige Reflexion nach je 120°, wie sie der Oktaederebene entsprechen, sondern dreimalige Reflexion nach den Winkeln 120°, 90° und 150°. Diese Winkel entsprechen der Ikositetraederebene.

Im zweiten Stadium des Walzvorganges nimmt die Zahl der Oktaederebenen in der Walzebene zuerst langsam (45% Walzgrad) und dann schneller ab (50% Walzgrad), während gleichzeitig die Kristallite, wie oben beschrieben, quer zur Walzrichtung sich zerteilen (Abb. 110).

Die Oktaederebenen, die mit der Höhe parallel der Walzrichtung liegen, verbleiben am längsten in der Walzebene.

Bei einem Walzgrade von 60% liegen fast nur noch Dodekaederebenen in der Walzebene, und aus der Lage der Reflexionen zur Walzrichtung kann man schließen, daß die kurze Diagonale unter 35 ± 5° zur Walzrichtung verläuft.

Im dritten Stadium von 85% Walzgrad an ändert sich die Orientierung nicht mehr wesentlich, nur die letzten noch vorhandenen Würfelebenen verschwinden. Bei 85% Walzgrad zeigen aber die ursprünglich breiten Dodekaederebenen einen Zerfall in schmale Streifen, die gegeneinander fast geradlinig begrenzt sind.

Stellt man die Längsrichtung der Lamellen parallel dem einfallenden Lichtstrahl, so beobachtet man, daß beim Drehen um 50—60° nach der einen Seite abwechselnde Lamellen hell werden, ein zweites Maximum tritt nach weiteren 180° auf. Die dazwischen liegenden Lamellen haben ein Maximum beim Drehen um 60° nach der andern Seite und nach weiteren 180° ein zweites Maximum. Es sind also Dodekaederebenen, auf denen die Ätzrillen unter 35 ± 5° die Walzrichtung schneiden. Senkrecht zur Walzebene und parallel zur Walzrichtung liegt eine Oktaederebene. Die Änderung der Kristallitenorientierung beim Drahtziehen von Cu verläuft ähnlich wie die beim Walzen.[1])

### Aluminium[2])

1. Beim Aluminium vollzieht sich die Zunahme der Oktaederflächen bis zu Walzgraden von 90%, wo 72% aller Kristallitenebenen zur Oktaedergruppe gehören.

2. Beim Aluminium tritt die Zerteilung erst bei Walzgraden über 90% auf. In Abb. 112 ist eine Lamelle wiedergegeben, die in der Walzrichtung gestreckt ist und mit ihrer Ikositetraederfläche auf der Walzebene liegt. In ihr sind die dunklen Flecke entstanden, die größtenteils zweimal nach 180°, seltener zweimal nach 150° reflektieren. Diese neu entstandenen Teile sind viel kleiner als beim Kupfer und auch viel unregelmäßiger begrenzt.

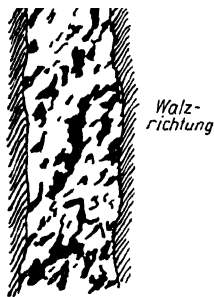



Abb. 112. Zerteilung einer Lamelle in helle und dunkle Teile

3. Beim Kupfer tritt bei Walzgraden über 80% eine Aufspaltung der Lamellen in Fasern ein. Dieser Vorgang wurde beim Aluminium auch bis zu Walzgraden von 95% nicht beobachtet.

Beim Kupfer sind die im ersten Walzstadium vorhandenen oktaedrischen Lamellen mit geringer Streuung in der Weise gerichtet, daß ihre Längsrichtung parallel der Höhe der Oktaederebene verläuft. Dagegen sind die Lamellen eines harten Aluminiumbleches, dessen Ebenen größtenteils zur Gruppe der Oktaederebenen gehören, bis zu einem Walzgrad von 30% nahezu regellos gegen die Walzrichtung eingestellt. Bei einem Walzgrad von 60% ist etwa ein Achtel und bei einem solchen von 90% ein Drittel der Oktaederhöhen wie beim Kupfer in die Walzrichtung eingelenkt.

---

[1]) G. Tammann u. M. Straumanis, Z. anorg. u. allg. Chem. **169** (1928), 365.

[2]) G. Tammann u. A. Heinzel, Z. Metallk. **19** (1927), 338.

Bei der Gleitung der Kupferkristalle auf der Oktaederebene muß also eine Drehung der Kristallite in der Gleitebene stattfinden, die zur Einstellung der Oktaederhöhe in die Walzrichtung führt. Diese Drehung setzt beim Aluminium erst bei hohen Walzgraden ein.

In der Oktaederfläche $ABC$ schließt die Höhe $h$ in Abb. 113 den beliebigen Winkel $x$ mit der Walzrichtung ein. Bei der Gleitung des Aluminiums bleibt nun dieser Winkel bis zu hohen Walzgraden derselbe, und die Gleitebene wird fast nur in einer Richtung beansprucht, während die Oktaederhöhe beim Kupfer, dem gekrümmten Pfeile folgend, bald in die Walzrichtung einlenkt.

Beim Aluminium liegt also die Möglichkeit einer Gleitung nicht nur in einer bestimmten Richtung vor wie beim Kupfer. Dadurch, daß die Lamellen des Aluminiums sich parallel der wirkenden Kraft verschieben können, ist auch die Beanspruchung der Atome auf der Gleitebene geringer als beim Kupfer und ebenso die Verfestigung (Erhöhung der Reibung) auf der beanspruchten Gleitebene. Hierin ist wohl auch der Grund dafür zu suchen, daß auf Aluminiumblechen der zweite Teil des Walzvorganges erst oberhalb eines Walzgrades von 90% wahrzunehmen ist.

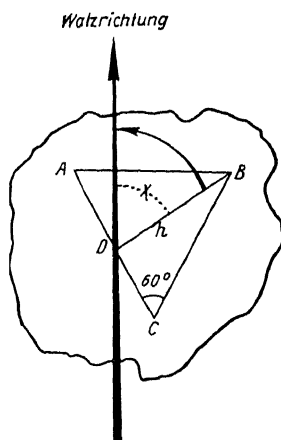



Abb. 113.
Das Einlenken der Oktaederhöhe in die Walzrichtung

Änderung der Kristallitenorientierung bei 99%igen Al-Blechen mit steigendem Walzgrad

| Walzgrad % | Ebenen (111) % | Ebenen (110) % | Ebenen (100) % | Ikositetraederebenen % | Teil der Oktaederebenen, die mit ihren Höhen in die Walzrichtung eingelenkt sind % | Zahl der Kristallite/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Guß | 40 | 38 | 22 | 10 | 0 | 13 |
| 30 | 52 | 32 | 16 | 16 | 6 | 11 |
| 60 | 64 | 32 | 4 | 30 | 13 | 7 |
| 90 | 72 | 28 | 0 | 48 | 34 | 4 |

Dieser Befund stimmt auch mit den röntgenometrischen Versuchen von F. Wever[1]), Sachs und Schiebold[2]) sowie Owen und Preston[3]) überein.

[1]) F. Wever, Stahl u. Eisen **44** (1924), 53.
[2]) G. Sachs u. E. Schiebold, Z. Metallk. 7 (1925), 400.
[3]) E. K. Owen u. G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London **38** (1926), 108.

## Eisen[1])

Auch beim Eisen wird bis zu einem Walzgrad von 30—50% der erste Teil des Walzvorganges durchlaufen; aber hierbei bleibt die Zahl der Oktaederebenen auf der Walzebene fast unverändert. Dagegen tritt eine deutliche Vermehrung der Würfelebenen auf Kosten der Dodekaederebenen ein. Schon nach einem Walzgrad von 10—20% ist ein Einlenken der Würfelflächendiagonale in die Walzrichtung festzustellen, und bei einem Walzgrad von 50% ist die Hälfte aller Würfelebenen mit ihrer Diagonale parallel der Walzrichtung gelagert.

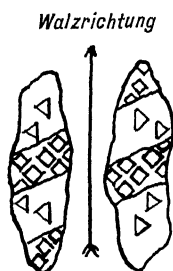



Abb. 114. Zerteilung der Kristallite im 2. Teil des Walzvorganges

Auch beim Eisen tritt der zweite Teil des Walzvorganges ein. Besteht der Walzvorgang aus wenigen kräftigen Stichen (5—10%), so tritt von einem Walzgrad von 40—50% an in einzelnen langgestreckten Kristalliten, die mit Würfelflächen auf der Walzebene liegen, eine Zerteilung in breite Lamellen ein (Abb. 114). Bei kleinen Dickenabnahmen (2—3%) ist diese Zerteilung auch in anders orientierten Kristalliten zu beobachten und beginnt schon bei Walzgraden von 20—30%. Die neu entstandenen Lamellen liegen bei großen Stichen fast ausschließlich mit einer Ebene der Oktaedergruppe auf der Walzebene. Außerdem drehen sich in diesem zweiten Teil des Walzvorganges noch sehr viele Kristallite ohne sichtbare Zerteilung in Lamellen so, daß eine ihrer Oktaederebenen in die Walzebene zu liegen kommt. Dadurch nimmt bei Walzgraden über 50% die Zahl der im ersten Teil des Walzvorganges gebildeten Würfelflächen wieder ab, während die Zahl der Oktaederebenen ansteigt.

Bei wenigen großen Stichen findet man fast nur solche Kristallite zerteilt, die mit einer Würfelfläche in der Walzebene liegen. In Abb. 114 ist eine solche Würfelfläche wiedergegeben. Aus ihr sind durch Zerteilung Oktaederlamellen entstanden. In beiden Teilen der Kristallite ist die Orientierung des Schimmers, der beim Drehen um 360° auftritt, eingezeichnet. In den Kristallitenteilen, deren Würfelebenen auf der Walzebene liegen, verlaufen die Diagonalen der Würfelebene parallel der Walzrichtung, und in den Kristallitenteilen, deren Oktaederebene in der Walzebene liegt, steht eine Oktaederhöhe senkrecht zur Walzrichtung (also anders als beim Kupfer).

[1]) G. Tammann u. A. Heinzel, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 173.

Im dritten Teil des Walzvorganges, bei Walzgraden über 70%, spalten sich die Lamellen des Kupfers zu schmalen, langgestreckten Fasern auf, die mit einer Dodekaederebene in der Walzebene liegen.

Dieser dritte Teil des Walzvorganges tritt beim Eisen auch bis zu Walzgraden von 95% nicht auf. Sowohl die Kristallite, die sich beim Walzvorgang nicht gedreht, als auch die bei der Zerteilung der Kristallite gebildeten Teile, die sich gedreht haben, strecken sich, ohne ihre Breite zu ändern, in der Walzrichtung zu langen Fasern. Bei kleinen Stichen setzt sich jedoch die Zerteilung immer weiter fort, so daß es zur Bildung eines sehr kleinen Kornes kommt. Dabei liegt aber immer noch die Mehrzahl der Kristallite mit einer Oktaederebene in der Walzebene.

| Walzgrad | Ebenen | | | Oktaederebenen mit Höhen senkrecht zur Walzrichtung | Würfelebenen mit Diagonalen parallel der Walzrichtung |
|---|---|---|---|---|---|
| | (100) | (101) | (111) | | |
| % | % | % | % | % | % |
| 0 | 22 | 56 | 22 | — | — |
| 20 | 34 | 32 | 34 | — | 34 |
| 34 | 32 | 36 | 32 | 72 | 40 |
| 50 | 22 | 32 | 46 | 87 | 50 |
| 65 | 22 | 28 | 50 | 89 | 64 |
| 80 | 16 | 18 | 66 | 92 | 100 |

Dickenabnahme = 5% pro Stich

Die Kristallite mit Würfelebenen drehen sich beim Walzen so, daß schon bei kleinen Walzgraden die Zahl derjenigen Kristallite, deren Würfelflächendiagonale in die Walzrichtung fällt, merklich zunimmt und bei Walzgraden von 30—50% die Hälfte aller Kristallite mit der Diagonale ihrer Würfelfläche parallel der Walzrichtung liegen.

Die anfängliche Zunahme der Würfelebenen auf Kosten der Dodekaederebenen kann auf die „Zwillingsschiebung" zurückgeführt werden. Aus Abb. 115 ist zu ersehen, daß, wenn ein Kristall mit seiner Dodekaederebene (110) auf der Walzfläche liegt (die Dodekaederebene stumpft die Kante *fc* ab) und die Gleitung auf der Ikositetraederebene (112) *fa* eintritt, sich der gleitende Teil so drehen muß, daß eine Würfelfläche in die Walzebene fällt. In Wirklichkeit liegt nach der beschriebenen Drehung die Würfelebene nicht genau in der Walzebene (die Normalen der Walzebene und der Würfelebene bilden einen Winkel von 16°). Diesen Unterschied kann aber die Methode des maximalen Schimmers nicht erfassen, denn die Grenzebene, welche die Kennzeichen der Oktaeder- und Würfelfläche

voneinander trennt, ist die Ikositetraederfläche, die einen Winkel von 20° mit der Würfelfläche bildet. Die in die Walzebene gedrehte Ebene fällt also noch in die Gruppe der Würfelebenen.

In der Abb. 115 ist nur die Drehung der beiden Kristallitenteile wiedergegeben, nicht aber die Bildung der Zwillingslamelle.

Bei dieser Art der Drehung braucht bei kleinen Kristalliten die gebildete Zwillingslamelle die auf der Walzebene liegende Würfelebene nicht zu schneiden. Wenn sie diese aber schneiden würde, so müßte eine Dodekaederlamelle an eine Würfellamelle parallel zur Würfelflächendiagonale angrenzen. Die Kombination einer Würfel- und Dodekaederlamelle in einem Kristalliten wurde aber bei den Auszählungen nie bemerkt.

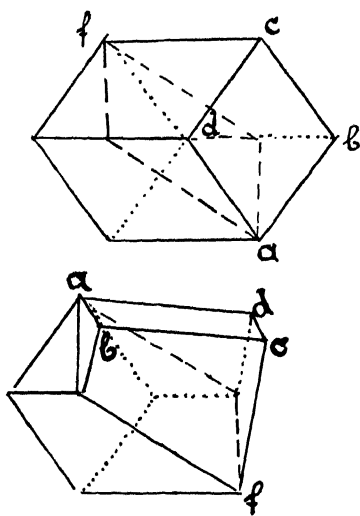



Abb. 115.
Das Umklappen der Kristallite mit Dodekaederflächen in der Walzebene

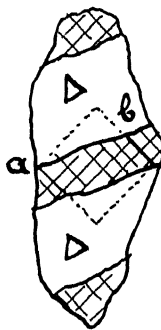



Abb. 116.
Die Lage der Lamellengrenzen

Bei einem Walzgrad von 40—50% beginnt der zweite Teil des Walzvorganges, gekennzeichnet durch eine Abnahme der Würfel- und Dodekaederebenen.

Bei der Zerteilung der Kristallite, die mit Würfelebenen auf der Walzebene liegen, bilden sich auf den Kristalliten mehrere Oktaederlamellen von gleicher Orientierung zur Walzrichtung. Die Grenzen dieser Lamellen gegen die Teile des Kristalliten, die in der Würfellage geblieben sind und in Abb. 116 Würfelschraffierung tragen, verlaufen von der Würfelecke *a* zur Seitenmitte *b*. Diese Gerade ist die Schnittlinie einer Ikositetraederebene mit einer Würfelebene.

Hieraus folgt, daß die nicht schraffierten Teile des Kristallits mit dreimaliger Reflexion beim Drehen um 360° durch „Zwillingsschiebung" nach einer Ikositetraederebene entstanden sind.

Die Vermehrung der Oktaederebenen auf der Walzebene läßt sich durch die Gleitung auf der Ikositetraederebene unter Bildung einer Zwillingslamelle verstehen. Auf eine ähnliche Weise, wie in Abb. 115 angedeutet, kann man an einem Modell zeigen, daß Kristallite, die mit ihren Würfelebenen (001) auf der Walzebene und ihren Diagonalen parallel der Walzrichtung liegen, sich nach der Gleitung auf den Ikositetraederebenen (121) und (211) so drehen müssen, daß dadurch zwei zur Walzrichtung symmetrisch liegende Gruppen von Oktaederebenen in die Walzebene fallen.

## 4. Das Recken von Einkristalldrähten[1]

Die Einkristalldrähte aus Zn, Sn, Bi, Al und Pb wurden nach dem Verfahren von Czochralski[2] durch langsames Heben eines in die Schmelze wachsenden Kristalls hergestellt (vgl. S. 17).

Bei seiner Dehnung verlängert sich der zylindrische Draht unter einer merkwürdigen Veränderung seines Querschnitts; der Draht wird unter Bildung einer flachen Einschnürung, die sich mit wachsender Dehnung über den Draht ausbreitet, bandförmig. Dabei nimmt die Breite des Drahtes um höchstens 15% zu. Dieser Hauptdehnung folgt beim Zn und Sn die Nachdehnung, bei der die Breite des Drahtes an einer Einschnürstelle abnimmt, und nach einer Verlängerung der Einschnürstelle um wenige Zentimeter erfolgt der Riß. Auf der Oberfläche der flachen Bänder treten die Gleitlinien, die Schnittlinien der Gleitebenen mit der Oberfläche, in einer für die verschiedenen Metalle charakteristischen Weise hervor (Abb. 117—119). Zwischen je zwei Gleitebenen liegt eine Gleitschicht, deren Dicken sehr verschieden sind.

Ein Modell von M. Polanyi für das Gleiten in einem gereckten Zn-Einkristalldraht veranschaulichen die Abb. 120—122. Die hexagonale Basis (0001), die Gleitebene, ist gegen die Reckrichtung geneigt. Die Gleitrichtung, gekennzeichnet durch den kurzen Pfeil, verläuft parallel einem Seitenpaar der hexagonalen Basis. Die Gleitung erfolgt nicht wie in einem isotropen Draht auf einer unter 45° zur Drahtachse geneigten Ebene, sondern auf der Gleit-

---

[1] M. Polanyi, Z. Elektrochem. 28 (1922), 16; M. Polanyi, H. Mark u. E. Schmid, Z. Physik 12 (1922), 68; G. Masing u. M. Polanyi, Ergebnisse der exakten Naturw. 2 (1923), 177—243.

[2] J. Czochralski, Z. phys. Chem. 92 (1918), 219.

Abb. 117. Gleitlinien von Zn. Vergr. 23

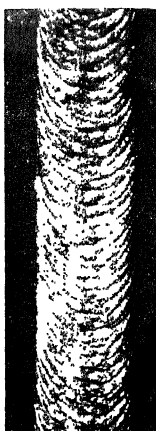



Abb. 118. Gleitlinien von Sn. Vergr. 15

Abb. 119. Gleitlinien von Bi. Vergr. 17

(Nach MASING u. POLANYI; Ergebn. d. exakt. Naturwissenschaften II)

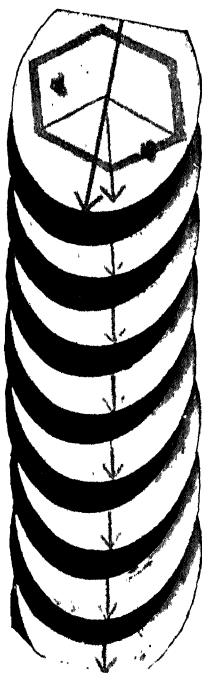



Abb. 120.

Abb. 121.

Abb. 122.

Modell für das Gleiten im Zn-Einkristalldraht

(Nach MASING u. POLANYI; Ergebn. d. exakt. Naturwissenschaften II)

ebene, die mit der Drahtachse einen beliebigen Winkel bilden kann, ebenso erfolgt sie nicht parallel der größten Zugkraft, welche beim zylindrischen Draht in der großen Achse der Gleitellipse liegt, sondern in der Gleitrichtung [10$\bar{1}$0], parallel einem Paar der 6 Basisseiten, und zwar in der von den drei möglichen Gleitrichtungen, welche mit der Zugkraft den kleinsten Winkel bildet. Daher drehen sich die elliptischen Gleitschichten bei der Dehnung, wodurch eine geringe Verbreiterung bewirkt wird, welche nicht zustande käme, wenn die Richtung der maximalen Zugkraft und die Gleitrichtung zusammenfielen.

Durch das Gleiten der Gleitschichten entsteht aus dem zylindrischen Draht das flache Band der Abb. 122.

Bei der Nachdehnung verringert sich an einigen Stellen die Breite des Bandes durch Gleitungen auf den Prismenebenen erster Art, welche die Basis in ihren Kanten senkrecht schneiden, parallel diesen Kanten liegen die Gleitrichtungen.

Beim Gleiten streben die Gleitebenen und Gleitrichtungen sich parallel der Zugrichtung zu stellen, was aber erst nach sehr großen Dehnungen erreicht werden könnte. Drähte mit einer zur Drahtachse senkrechten Basis reißen, ohne sich plastisch dehnen zu lassen.

Im hexagonalen Zn-Kristall gibt es für die Hauptdehnung nur eine Gleitebene, die Basis; dadurch vereinfachen sich die Verhältnisse im Vergleich zu den kubisch flächenzentrierten Kristallen, bei denen die Gleitebenen die vier Oktaederebenen sind, und daher kann das Gleiten zuerst auf einer dieser Ebenen, dann auf einer anderen oder gleichzeitig auf zwei oder mehreren Oktaederebenen erfolgen.

Die kristallographische Lage der Spalt- und Gleitebenen von Metallkristallen gibt folgende Tabelle.[1])

| | Kristallsystem | Spaltebenen | Gleitebenen | Gleitrichtungen |
|---|---|---|---|---|
| | regulär flächenzentriert | keine | Oktaeder | Höhen der Oktaederebenen |
| α-Fe, Wolfram | raumzentriert | Würfelebene | Oktaeder und Ikositetraeder<br>Ikositetraeder | Höhen ?<br>Diagonalen |
| Zn, Cd | hexagonal | | Basis | Diagonalen |
| Sn | tetragonal | keine | Basis | Diagonalen |
| Sb, Bi | rhomboedrisch | Rhomboederebenen | Rhomboederebenen | Diagonalen |

Im allgemeinen sind die Gleitebenen die am dichtesten mit Atomen besetzten Netzebenen.

[1]) M. Polanyi, G. Sachs, E. Schmid u. Mitarbeiter, Mitteilungen d. Materialprüfungsanstalten 1923—1931.

## a) Das Anwachsen der Reibung mit dem Gleitwege auf den Gleitebenen[1])

Reckt man einen Einkristalldraht, so tritt nach Überschreitung einer bestimmten Kraft, der Elastizitätsgrenze, plastische Dehnung unter Gleitung ein. Bei wachsender Kraft verlängert sich der Draht, hält man die Kraft unverändert, so hört auch die Gleitung und damit die Dehnung auf. Die Kraft kann über die Elastizitätsgrenze um ein Mehrfaches gesteigert werden, bis der Riß erfolgt. Die Last-Dehnungslinien sind gezackt, ihre mittlere Richtung von der Elastizitätsgrenze bis zur Rißlast ändert sich stark nur bei Temperaturen, die tiefer unterhalb des Schmelzpunktes liegen. Durch die Dehnung nimmt der Querschnitt des Drahtes ab, andererseits aber auch der Winkel der Gleitschichten zur Zugrichtung. Wenn diese Winkel beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze $\delta_0$ und beim Riß $\delta_1$ bekannt sind, so können aus der auf die Querschnittseinheit wirkenden Kraft die Schubspannung in der Gleitrichtung und die Normalspannung zur Gleitebene berechnet werden.

| | Temperatur | Elastizitätsgrenze g/mm² | $\delta_0$ | $\delta_1$ | Schubspannung g/mm² | | Normalspannung g/mm² | | Dehnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $S_0$ | $S_1$ | $N_0$ | $N_1$ | |
| Zinn | 18° | 231 | 44° 15′ | 11° 30′ | 116 | 299 | 112 | 61 | 3,5 |
| Zink | 18° | 205 | 51° 15′ | 9° | 125 | 1100 | 101 | 172 | 5 |
| Wismut | 220° | 260 | 44° 50′ | 30° | 129 | 350 | 129 | 202 | 1,5 |

Die Elastizitätsgrenze liegt viel tiefer als beim Polykristalldraht. Während die Normalspannung nur wenig mit der Dehnung anwächst, nimmt die Schubspannung besonders beim Zn stark zu. Es wächst also die Gleitreibung mit dem Gleitwege.

Um gleiche Geschwindigkeiten der Verschiebung der Gleitschichten gegeneinander einzuhalten, muß die Schubspannung ständig gesteigert werden, dabei entstehen neue Gleitschichten; die Schubspannungen, die ihre Bildung bewirken, sind also erheblich größer als die, welche zur Entstehung der ihnen vorausgegangenen Gleitschichten nötig waren. Der Einkristalldraht ist also in bezug auf die Gleitschichtenbildung ganz inhomogen.

Das Gleiten auf einer Gleitebene unterscheidet sich vom Gleiten zweier Metallplatten aufeinander dadurch, daß dieses in verschiedenen Richtungen unter gleicher Reibung erfolgt, während das Gleiten auf einem Gleitebenenpaare nur in ganz bestimmter Richtung vor sich

[1]) M. Polanyi u. G. Masing, Ergebnisse d. exakten Naturw. 2 (1923), 210.

geht, ferner dadurch, daß die Reibung zweier Metallplatten von ihrem Gleitwege unabhängig ist, während die auf den Gleitebenen mit dem Gleitwege stark anwächst. Die bei der Reibung zweier Metallplatten aufeinander verbrauchte Arbeit verwandelt sich restlos in Wärme. Das von JOULE bestimmte mechanische Wärmeäquivalent für die Reibung zweier Gußeisenplatten stimmt mit den auf anderen Wegen bestimmten überein. Dagegen kommen beim Recken eines Eisenstabes 5—15% der aufgewandten Arbeit nicht mehr als Wärme zum Vorschein, sondern bleiben als potentielle Energie im Eisenstabe stecken. Diese potentielle Energie entwickelt sich erst im Temperaturintervall der Kristallitenerholung, indem die ursprünglichen durch die Kaltbearbeitung veränderten Eigenschaften zurückkehren.

## b) Die Abhängigkeit der Reibung auf den Gleitebenen von der Temperatur

Beim Cd, welches wie das Zn hexagonal ist, findet man wie beim Zn ein starkes Anwachsen der Schubspannung mit zunehmender Gleitdehnung, also ein starkes Anwachsen der Reibung mit dem Gleitwege. Abb. 123 gibt für eine große Zahl von Cd-Einkristalldrähten die Schubspannung längs der hexagonalen Basisebene in Abhängigkeit von der Abgleitung, der prozentischen Verlängerung der Drähte bei 18°.[1])

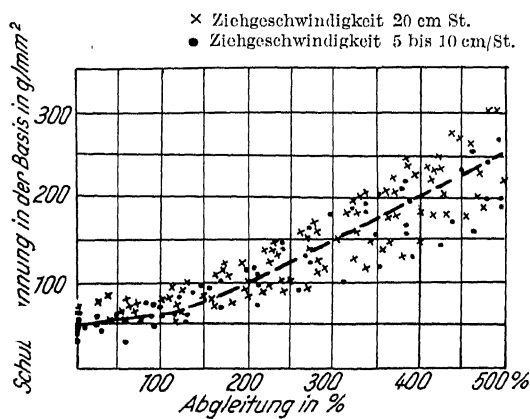



Abb. 123.
Schubverfestigung bei der Dehnung von Cd-Kristallen

Den Einfluß der Temperatur auf das Anwachsen der Schubspannung in Abhängigkeit von der Abgleitung gibt Abb. 124.[2]) Mit sinkender Temperatur nimmt die Schubspannung mit wachsendem Gleitwege, der prozentischen Abgleitung, außerordentlich zu, während die Schubspannung beim Eintreten der ersten Gleitungen

[1]) E. SCHMID, Metallw. 7 (1928), 1011.

[2]) E. SCHMID u. W. BOAS, Z. Physik 61 (1930), 767.

viel weniger zunimmt. Bei 200° ändert sich die Reibung mit dem Gleitwege nur wenig, weil hier die Veränderungen in den Atomen, welche die Erhöhung der Reibung mit wachsendem Gleitwege bewirken, schon während der Gleitung zurückgehen, die Atome der Gleitebenen sich erholen.

Bei Metallen mit höheren Schmelzpunkten liegt die Temperatur, bei der die Erholung schnell vor sich geht, viel höher als beim Cd. Dementsprechend sind die bei der Kaltbearbeitung metallischer Werkstücke anzuwendenden Kräfte viel größer als die bei der Warmbearbeitung. Da mit der Kraft die Bruchgefahr wächst, so hat die Warmbearbeitung Vorteile vor der Kaltbearbeitung.

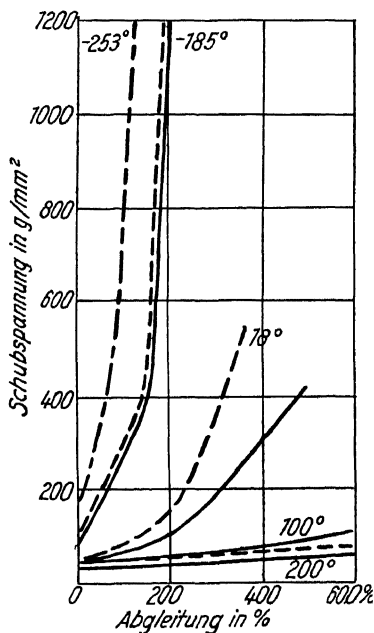



Abb. 124.
Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurve von Cadmium-Kristallen.
(— Belastungsgeschwindigkeit ~ 10 g in 10 Sekunden;
---- Versuchsdauer ~ 12 Sek.)

Bei 20° wächst beim Recken die Spannung mit abnehmendem Querschnitt des Probestabes stark an. Bei 500° ist beim Recken eines Eisenstabes[1]) die Zunahme der Spannung sehr viel geringer, und bei 600° ist sie nicht mehr merklich, die Dehnung erfolgt unter dem unveränderlichen Zuge von 500 kg/cm².

Da die Vorgänge bei der Einstellung der Gleitrichtungen in die symmetrische Lage zur Kraftrichtung bei den verschiedenen Temperaturen dieselben sind, so folgt, daß die Reibung auf den Gleitebenen mit dem Betrage der Gleitung bei 600° nicht mehr anwächst, oder daß die Veränderungen in den Atomen, welche die Zunahme der Reibung zur Folge haben, bei 600° während der Gleitung rückläufig werden.

## c) Biegegleitungen

Außer den Gleitungen der Gleitschichten auf einer kristallographischen Ebene ($T$) in der Richtung ($t$) können hierbei noch

[1]) F. Körber u. W. Rohland, Mitt. d. K. W. Inst. f. Eisenforschung, V (1924), 55.

Biegungen der Gleitschichten eintreten. Diese Biegungen können kristallographisch bestimmt sein[1]), indem sie um eine Achse ($f$) senkrecht zur Gleitrichtung ($t$) erfolgen. Abb. 125 gibt die Biegegleitung eines Eiskristalls wieder. Die Enden der Gleitschichten bildeten ursprünglich die Prismenebenen senkrecht zur Basisebene (0001); durch eine in der Richtung des Pfeils wirkende Kraft haben sich Biegegleitungen vollzogen. Die Biegeachse steht senkrecht auf der Bildebene im Punkte der Pfeilspitze, die Gleitungen sind auf der Gleitebene (0001) erfolgt. Durch die Biegegleitung sind die optischen Achsen im verbogenen Teil nicht mehr einander parallel,

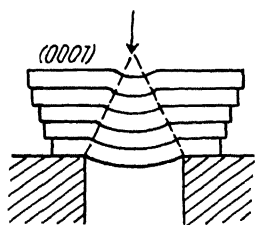



Abb. 125.
Biegegleitungen

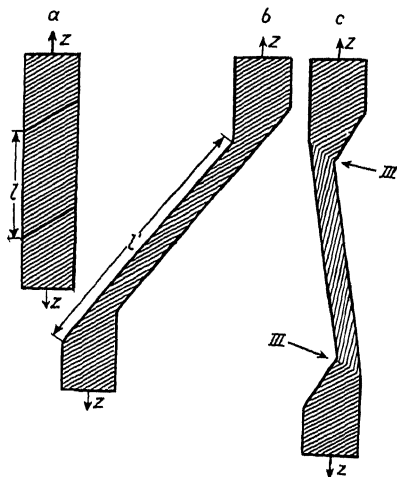



Abb. 126.
Biegegleitungen an einem Einkristalldraht

sondern liegen auf Kegelmänteln. Das Vorkommen von Biegegleitungen bei der Verformung metallischer Werkstoffe kann durch die Röntgenanalyse gezeigt werden.

Auch beim Recken von Einkristalldrähten treten in der Nähe der Einspannstellen Biegegleitungen auf. Abb. 126a gibt den Längsschnitt des ursprünglichen Drahtes, die Schraffierung bezeichnet die Richtung der Gleitebenen bei der Hauptdehnung. Würde das Gleiten nur auf den Gleitebenen stattfinden, so würde der Draht die Form der Abb. 126b annehmen, alle Gleitebenen verliefen dann einander parallel, worauf wieder die Schraffierung hinweist. In Wirklichkeit nimmt aber der Draht beim Recken die Form der Abb. 126c an.

Durch elastische Dehnung einer Kristallamelle ändern sich die Abstände der Laueflecke nur um höchstens 0,1%, durch elastische Biegung treten aber sehr erhebliche Veränderungen in den Lauebildern ein. Daher ändert sich bei der Biegung eines Glimmer-

[1]) O. Mügge, Neues Jahrb. Miner. 1 (1898), 71.

plättchens das Lauebild sehr erheblich. Fällt der Primärstrahl senkrecht auf die Spaltebene des monoklinen Glimmerplättchens, so entsteht das Lauebild Abb. 127; wird das Plättchen um eine Achse gebogen, welche in der Abb. 127 horizontal durch den Durchstoßpunkt geht, so entsteht das Lauebild Abb. 128.[1]) Die Flecke, welche auf der Biegeachse liegen, sind wenig verändert, die senkrecht zu ihr am meisten in die Länge gezogen (Röntgenasterismus), der Zonenverband der Netzebenen bleibt erhalten. Eine Probe aus einem Al-Vielkristall ergibt das Lauebild Abb. 129. Die Flecken sind nicht regellos um den Durchstoßpunkt des Primärstrahls verteilt, sondern in sechs,

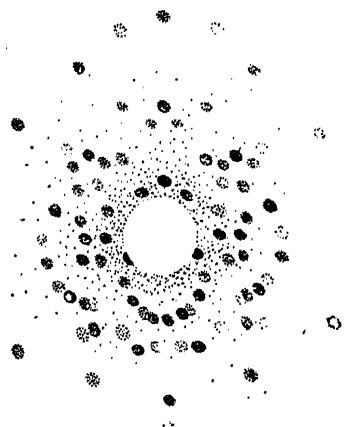



Abb. 127.
Lauediagramm von (001) des Muskovits

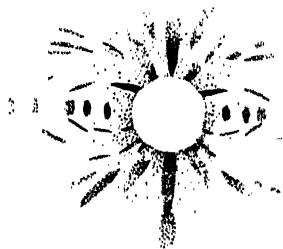



Abb. 128.
Lauediagramm von (001) eines um die *b*-Achse gebogenen Muskovitblattes

besonders in zwei, Gruppen angehäuft, weil sich beim Erhitzen der zuvor gewalzten Stücke die regellose Kristallitenorientierung noch nicht eingestellt hatte. Nach dem Walzen um 77% haben sich die Flecke verbreitert und in vier Gruppen gesammelt (Abb. 130).

Durch Walzen eines Al-Einkristalls werden die Lauefleckeu stark verbreitert und von Walzgraden über 3,5% nach einer Richtung gestreckt (Abb. 131—133).[2])

Der Asterismus der Lauflecke weist auf Verbiegungen der Gitternetzebenen hin. Je dünner die Gleitschichten sind, um so geringer sind bei gleicher Biegung die Verzerrungen der Netzebenen

[1]) F. Rinne, Z. Kristallographie 59 (1924), 230.
[2]) F. Wever, Z. Physik 28 (1924), 69.

gegeneinander, sie können auf höchstens 1—0,1% der natürlichen Abstände der Gitterpunkte geschätzt werden.[1])

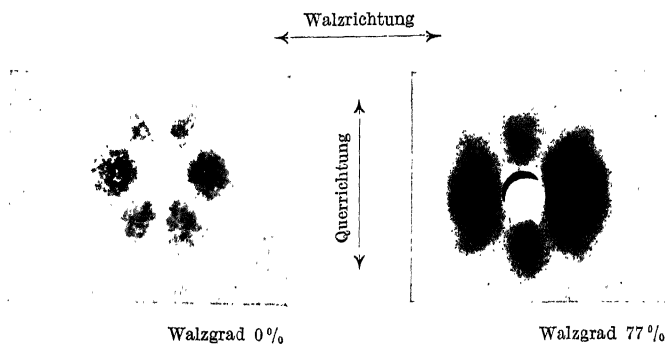



Abb. 129. Abb. 130.
Lauediagramm eines Al-Vielkristalls
Nach Wever

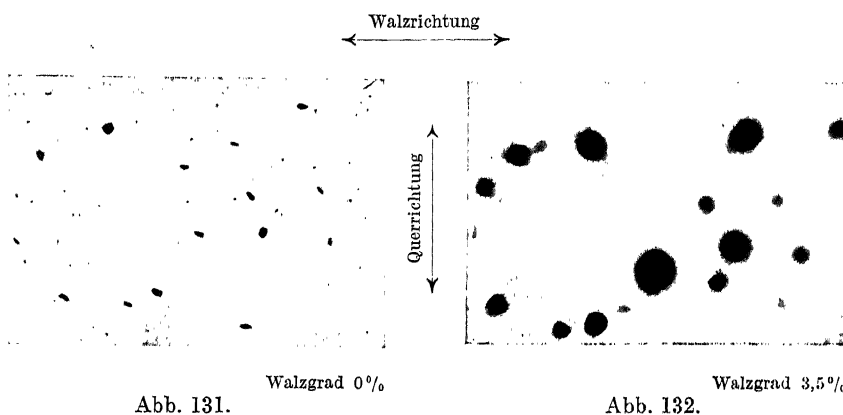



Abb. 131. Abb. 132.

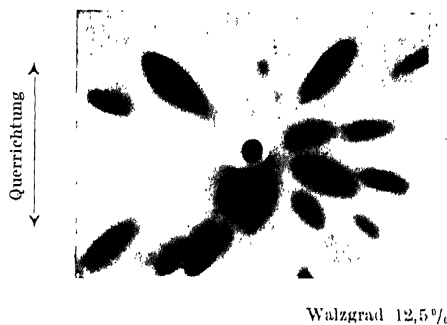



Abb. 133.
Abb. 131—133. Lauediagramm eines Al-Einkristalls
Nach Wever

[1]) E. Schiebold, Z. Metallk. 16 (1924), 417.

### d) Die Festigkeit von Einkristalldrähten verglichen mit der von Vielkristalldrähten

Biegt man mit der Hand zwei Drähte gleichen Querschnitts, von denen der eine ein Einkristall ist, der andere aus vielen kleinen Kristalliten besteht, so erstaunt man über die geringe Kraft, welche zur dauernden Verbiegung des Einkristalldrahtes genügt. Die Elastizitätsgrenze des Einkristalldrahtes liegt bei viel kleineren Kräften als die eines polykristallinen, in dem die einzelnen, verschieden orientierten Kristallite einander gegen die Entstehung von Gleitschichten stützen.

Die Bestimmung der Reißfestigkeit von Zinkdrähten verschiedener Korngrößen bei — 190°, bei einer Temperatur, bei der dem Reißen eine merkliche plastische Dehnung nicht vorausgeht, zeigt, daß auch unter diesen vergleichbaren Bedingungen des Zerreißens die Reißfestigkeit mit abnehmender Korngröße stark zunimmt.[1])

| Einkristalle bei verschiedener Orientierung zur Reckrichtung | mittlerer Durchmesser des Korns 0,2 mm | mittlerer Durchmesser des Korns 0,01 mm | frisch gewalzt |
|---|---|---|---|
| 2,5—3,5 kg/mm² | 3—6 kg/mm² | 13—18 kg/mm² | 18-40 kg/mm² |

### e) Die elastische Nachwirkung bei Einkristall- und Vielkristall-Drähten

Tordiert man einen Draht, so dreht er sich nach Aufhebung der Kraft nicht sofort vollständig zurück, sondern einer schnellen Rückdrehung folgt eine relativ langsame, nach einem Exponentialgesetz sich vollziehende Rückdrehung, die Periode der elastischen Nachwirkung. H. v. Wartenberg[2]) hat gezeigt, daß Einkristalldrähte aus Wolfram[3]) oder aus Zink[4]) keine elastische Nachwirkung zeigen, während Drähte aus beliebigem Material, welche aus vielen Kristalliten bestehen, immer elastische Nachwirkung zeigen. In dem aus vielen Kristalliten bestehenden Drahte sollen nach v. Wartenberg auch unterhalb der Elastizitätsgrenze, bei der das Gleiten auf Gleitebenen mikroskopisch nachgewiesen werden kann, dauernde Verschiebungen auftreten, die aber noch unter dem Einfluß des inneren Kraftfeldes, wenn auch langsam, rückgängig gemacht werden. Da diese Verschiebungen im Einkristalldraht fehlen, so tritt in ihm auch eine elastische Nachwirkung nicht auf.

---

[1]) M. Polanyi u. E. Schmid, Z. Physik **16** (1923), 336.
[2]) H. v. Wartenberg, Verh. d. d. phys. Ges. 1918, S. 113.
[3]) O. Schaller; vergl. W. Böttger, Z. Elektrochemie **23** (1917), 121.
[4]) J. Czochralski, Z. phys. Chem. **92** (1917), 219.

### f) Die elastischen Eigenschaften von Einkristallen

Das elastische Verhalten isotroper Stoffe wird durch die beiden Konstanten $E$ und $G$ bestimmt, das von Kristallen ist viel komplizierter. Aus dem kreisförmigen Querschnitt eines Kristallzylinders wird bei Beanspruchung durch Druck oder Zug im allgemeinen ein elliptischer. Unter hydrostatischem Druck ändert ein Kristall nicht nur sein Volumen, sondern auch seine Gestalt. Bei einer Biegung tritt auch Verdrehung und bei einer Verdrehung auch Biegung ein. Nach W. Voigt läßt sich jede der 6 Spannungskomponenten eines triklinen Kristalls als lineare Funktion der 6 Verschiebungskomponenten darstellen, also ist die Kenntnis von 36 Konstanten erforderlich; mit wachsender Symmetrie des Kristalles werden einige der Konstanten null, andere einander gleich. Im regulären System bleiben 3, im tetragonalen 6, im hexagonalen 5 und im rhomboedrischen 6 Konstanten übrig. Bei einem Kristall ist die Spannung, welche eine bestimmte Dehnung oder Verdrehung bewirkt, nicht nur von den Dimensionen, sondern auch von der Orientierung der Dehnungen oder Verdrehungen abhängig. Diese Abhängigkeit wird durch räumliche Modelle wiedergegeben.

## 5. Die Plastizität in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung

Die Vorbedingung der plastischen Verformung eines Kristalls ist, daß seine Teile gegeneinander gleiten können, ohne daß dabei diese Teile sich voneinander durch Bruch oder Spaltung nach Spaltebenen trennen.

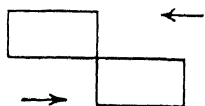
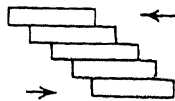



Abb. 134. Gleitung auf einer Gleitebene — Abb. 135. Gleitung auf mehreren Gleitebenen

Je größer die Zahl der Gleitebenen, $n$, ist, die auf 1 cm einer Senkrechten zur Gleitebene bei gleichen Verschiebungen sich bilden, um so plastischer ist der Kristall. Gleiche Verschiebungen führen bei einer geringen Zahl von Gleitebenen eher zur Trennung der Teile (Abb. 134 u. 135).

Die Zahl der Gleitebenen, $n$, ist, wie die Beobachtung lehrt, sehr viel kleiner als die Zahl der Molekülschichten. Würde sie an

die Zahl der Molekülschichten heranreichen, so wären die durch die Gleitflächen hervorgerufenen Rillen auf den betreffenden Flächen des deformierten Kristalles gar nicht wahrzunehmen. Es entsteht also die Frage, warum sich die einzelnen Molekülschichten nicht gleichartig verhalten, warum nicht bei einer Deformation die Verschiebung aller einzelnen Molekülschichten gegeneinander eintritt. Da das Entstehen einer Gleitebene ein Ereignis von sehr geringer Wahrscheinlichkeit ist, so kann es nur dann eintreten, wenn eine Reihe noch unbekannter Bedingungen erfüllt ist.

Die Bildung von Gleitebenen schützt einen Kristall bei starken Deformationen vor Brüchen. Beim Fließen von Kristallen und Kristallkonglomeraten wird durch die Bildung von Gleitflächen das Raumgitter selbst intakt erhalten, weil das Fließen nur in den durch die Gleitflächensysteme vorgeschriebenen Richtungen vor sich gehen kann. Beim Fließen von Flüssigkeiten sind ihren Teilchen bestimmte Bahnen nicht vorgeschrieben.

Die Geschwindigkeit des Ausfließens von Metallkonglomeraten aus engen Öffnungen hängt von der Reibung auf den Gleitflächen, der Anzahl ihrer Systeme und von der Größe von $n$ ab. Würde man die Abhängigkeit der Reibungen von der Temperatur auf Grund besonderer Versuche kennen, so könnte man sich durch den Vergleich der Änderungen der Ausflußgeschwindigkeiten und der Reibungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes ein Bild von der Temperatur- und Druckabhängigkeit von $n$ machen.

Bei den Metallen verdoppelt sich die Ausflußgeschwindigkeit bei einem Temperaturzuwachs von $10^0$. Bei anderen Stoffen, Eis, Phosphor usw., wächst die Ausflußgeschwindigkeit mit der Temperatur viel schneller an. Nimmt man an, daß das Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Ausflußgeschwindigkeit bei den Metallen die Abhängigkeit der Reibung auf den Gleitebenen von der Temperatur wiedergibt, so wäre die Zahl $n$ bei den Metallen in weiten Temperaturgrenzen unabhängig von der Temperatur; bei den nichtmetallischen Stoffen aber würde dann bei Voraussetzung derselben Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur $n$ mit steigender Temperatur stark zunehmen.

Mit wachsendem Druck wächst die Ausflußgeschwindigkeit sowohl bei Metallen als auch bei Nichtmetallen viel schneller als proportional dem Druck an. Diese Erfahrung könnte dahin gedeutet werden, daß $n$ mit steigendem Druck stark anwächst, oder daß die Reibung auf den Gleitebenen mit steigendem Druck abnimmt.

Die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, entscheidet darüber, ob ein kristallinisches Konglomerat Plastizität besitzt oder nicht. Fehlt die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, so ist das Material spröde, zur Bearbeitung nicht geeignet. Aber geringe Beimengungen und die Temperatur haben einen Einfluß auf die Fähigkeit der Gleitebenenbildung. Deshalb ist über die Bearbeitungsfähigkeit eines Materials, welches, in gewisser Weise hergestellt, bei gewöhnlicher Temperatur sich für die Bearbeitung als ungeeignet erweist, noch nicht das letzte Wort gesprochen. Auch aus Marmor hat man Münzen prägen können[1]), weil die Kalkspatkristallite sich unter Zwillingsgleitungen deformieren, wie in Abb. 91 (S. 120), und weil durch einen allseitig wirkenden Druck Brüche an den Kristallitengrenzen verhindert werden.[2])

Die Plastizität eines Kristallitenkonglomerats wird also bestimmt: 1. durch die Zahl der Gleitebenensysteme, 2. durch das Einhalten der Gleitrichtungen, 3. durch die Zahl $n$ der Gleitebenen und 4. durch die Reibungen auf den einzelnen Gleitebenensystemen.

Die Kristallitenkonglomerate der metallischen Elemente und ihrer Mischkristalle zeichnen sich durch Formbarkeit vor allen Körpern aus.

Allerdings sind auch noch heutzutage, nachdem durch die Fabrikation der Metallfadenlampen die Formbarkeit von Ta, Nb, W und Mo erwiesen ist, noch V, Cr, Mn und U als spröde Metalle zu nennen. Es ist aber wahrscheinlich, daß auch diese in reinerem Zustande duktil sind.

Vergleicht man die metallischen Elemente und ihre Mischkristalle mit den binären Metallverbindungen, so fällt eine große Verschiedenheit ihrer Formbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf. Von etwa 100 binären Metallverbindungen zeigt nicht eine bei gewöhnlicher Temperatur Formbarkeit; sie sind sämtlich spröde. Die metallischen Elemente und ihre Mischkristalle sind betreffs ihrer Formbarkeit dadurch ausgezeichnet, daß sie ihre Formbarkeit bei tiefen Temperaturen behalten, während die binären Metallverbindungen sie schon bei Temperaturen nicht weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte verlieren. In dieser Beziehung gleichen die binären Metallverbindungen den übrigen Verbindungen, die in der Nähe ihrer Schmelzpunkte ebenfalls plastisch sind.

Eine Untersuchung[3]) über das Verhalten von Metallverbindungen bei ihrer Deformation ergab, daß bei gewöhnlicher Temperatur sich

---

[1]) F. Kick, Sitzungsber. des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes 1890, S. 11.

[2]) Th. v. Kármán, Z. d. Ver. Deutsch. Ing. 1911, II, S. 1799.

[3]) G. Tammann u. K. Dahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 104.

in der Regel sowohl Gleitebenen als auch Sprünge bilden; bei $CuMg_2$, $Fe_2Sb_3$, $FeSb_2$, $Zn_3Sb_2$ und ZnSb traten nur Sprünge auf. Verbindungen, die wie $Cu_3Sn$ und PbS sich durch hohe Spaltbarkeit auszeichnen, verlieren bei erhöhter Temperatur ihre Spaltbarkeit, und die bei gewöhnlicher Temperatur schon vorhandene Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, erhöht sich bis zur Plastizität. Bei hinreichend hoher Temperatur werden die Verbindungen plastisch. Bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur kehrt die ursprüngliche Sprödigkeit zurück.

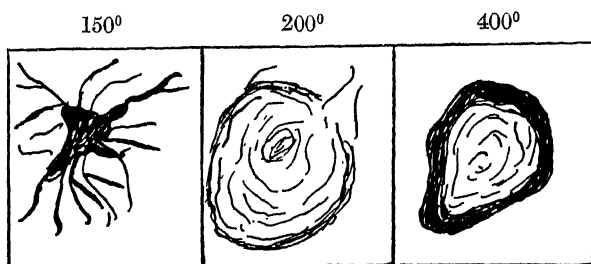



Abb. 136.
Übergang von der Sprödigkeit zur Plastizität bei $Cu_2Cd_3$

Den Übergang von der Sprödigkeit zur Plastizität bei steigender Temperatur illustriert Abb. 136 (110 fache Vergrößerung) für die Verbindung $Cu_2Cd_3$. Bei 150° strahlen von der Eindruckstelle einer Nähnadel zahlreiche Sprünge aus. Bei 200° ist die Eindruckstelle glatt, umgeben von einem schwachen Wulst, von dem aus vereinzelte Sprünge nach außen verlaufen. Bei 400° fehlen der Eindruckstelle die Sprünge, und der Wulst hat sich bedeutend verstärkt.

Der Eintritt der Plastizität bei steigender Temperatur ist bei den Verbindungen in Tabelle 9 ein unvermittelter; unterhalb einer gewissen Temperatur $t$ zerspringen ihre mit zwei parallelen Ebenen versehenen Stücke zwischen den Backen einer Presse, oberhalb derselben bilden sich Preßstücke mit abgerundetem, keine Risse aufweisendem Rande.

Tabelle 9

| | Schmelzp. | $t$ | |
|---|---|---|---|
| $Cu_3Sn$ | 730° | 650° | 30° |
| Sb–Sn(45%Sb) | 420° | 350° | 20° |
| NiBi | 700° | 650° | 20° |
| $NiBi_3$ | 480° | 450° | 10° |
| $NiAl_3$ | 850° | 750° | 30° |
| $AlAg_2$ | 725° | 450° | 50° |
| $AlAg_3$ | 770° | 600° | 20° |
| PbS | 1100° | 700° | 40° |

Bei den nun folgenden Verbindungen tritt die Plastizität nicht so unvermittelt auf, die Ränder ihrer Preßstücke sind bei den Temperaturen der beginnenden Plastizität von Rissen durchsetzt.

Tabelle 10

| | Schmelzp. | $t$ |
|---|---|---|
| $Cu_2Zn_3$ | 830° | 700° ± 30° |
| $Cu_2Cd_3$ | 564° | 500° ± 20° |
| $Cu_3Sb$ | 670° | 600° ± 20° |
| $Fe_2Sb_3$ | 1010° | 800° ± 30° |
| $FeSb_2$ | 710° | 650° ± 20° |
| $Zn_3Sb$ | 560° | 450° ± 20° |
| $ZnSb$ | 520° | 400° ± 20° |
| $CuAl_2$ | 590° | 550° ± 20° |
| $CoSn$ | 950° | 800° ± 20° |

Schließlich tritt bei den folgenden Körpern der Übergang von der Sprödigkeit zur Formbarkeit in einem noch größeren Temperaturintervall ein.

Tabelle 11

| | Schmelzp. | |
|---|---|---|
| $CuMg_2$ | 570° | 400° ± 20° |
| $CoSb_2$ | 900° | 800° ± 20° |
| | 950° | 800° ± 30° |

Die Differenz zwischen der Temperatur des Schmelzpunktes und der des Beginns der Formbarkeit beträgt höchstens 400° beim PbS, und die kleinste Differenz, 30°, findet sich beim $NiBi_3$.

Die hohe Formbarkeit, auch bei Temperaturen tief unterhalb der Schmelzpunkte, ist an die metallischen Elemente und ihre Mischkristalle gebunden. Von der Art ihrer Gitter wird sie wenig beeinflußt. Nach dieser Regel kann aus den Zustandsdiagrammen abgelesen werden, bis zu welchen Gehalten an Fremdmetallen ein beliebiges Metall duktil, walzbar oder sonst verformungsfähig ist. Treten neben den Mischkristallen binäre Verbindungen auf, so wird dadurch die Formbarkeit erschwert, wenn auch nicht verhindert, wie beim Auftreten von $Fe_3C$ im Fe.

## 6. Eigenspannungen in kalt gereckten Werkstücken[1])

Beim Walzen von Stäben oder Platten, beim Drahtziehen, beim Hämmern und Pressen werden die verschiedenen Schichten des Arbeitsstückes um verschieden lange Wege gegeneinander ver-

[1]) E. Heyn u. O. Bauer, Int. Z. f. Metallographie 1 (1911), 16; A. Martens-E. Heyn, Materialienkunde II A (1912), S. 280ff.

schoben. Hierbei entstehen Druck- und Zugspannungen in verschiedenen Schichten. E. Heyn und O. Bauer haben zu ihrer Messung folgende Methode angegeben. Dreht man von einem Metallzylinder die obere Schicht ab, und ändert das nachbleibende Stück II seine Länge $l$ nicht, so herrschen zwischen der oberen Schicht und ihrem Kern keine Eigenspannungen; verkürzt sich der nachbleibende Kern, so wurde durch den abgedrehten Mantel ein Zug auf ihn ausgeübt, verlängert er sich, so handelte es sich um die Wirkung eines Druckes. Beträgt die relative Längenänderung durch das Abdrehen für die Längeneinheit eines Stabes $\frac{l - l_1}{l}$, so ergibt sich, wenn $l > l_1$, die Zugspannung $\sigma''$ zwischen Mantel und Kern zu $\sigma'' = E \cdot \frac{l - l_1}{l}$; denn $E$, der Elastizitätsmodul, ist der Quotient der Spannung durch die relative Dilatation. Bezeichnen $f'$ und $f''$ die Querschnitte des Mantels und Kernes, $\sigma'$ und $\sigma''$ ihre Spannungen, so wird für den ursprünglichen Zustand die Gleichgewichtsbedingung $f'\sigma' + f''\sigma'' = 0$ gelten. Führt man hier den Wert für $\sigma''$ ein, so ergibt sich auch für den Mantel die Eigenspannung $\sigma' = E \cdot \frac{f''}{f'} \cdot \frac{l_1 - l}{l}$.

An einer Nickelstahlstange mit 25,1% Ni und 0,4% Cu wurden die Abstände zweier Marken gemessen, nachdem zwischen ihnen je eine Schicht von 0,5 mm Dicke abgedreht worden war. Aus den Längenänderungen des Stabes wurden die Spannungen $\sigma''$ im Kern berechnet und in Abhängigkeit vom halben Querschnitt $f''$ des Kernes dargestellt. Abb. 137 gibt die Eigenspannungen des harten Stabes, Abb. 138 die des ausgeglühten (eine Stunde bei 850°). Die Zugspannungen sind oberhalb der Nullinie, die Druckspannungen unterhalb derselben verzeichnet. Der Gleichgewichtsbedingung wegen müssen die schraffierten Flächen oberhalb und unterhalb der Nullinie einander gleich sein.

In einem kalt gereckten Metallstabe herrschen also in den äußeren Schichten Zugspannungen und in den inneren Druckspannungen von recht hohen Beträgen. Durch Ausglühen verschwinden sie bis auf geringe Reste. Auch beim kalt gereckten Messing zeigten sich Eigenspannungen von etwa dem halben Betrage der beim Nickelstahl. Taucht man einen auf eine Querschnittsverminderung von 20% kalt gereckten Messingstab (58% Cu) in eine Quecksilbernitratlösung, so reißt nach 10 Minuten mit scharfem Knall der Stab unter mehrfacher Längsrißbildung auf. Die Risse klaffen an der Oberfläche weit auseinander, ein Zeichen dafür, daß in der Staboberfläche Zug-, in den inneren Schichten Druckspannungen herrschten.

Die Wirkung eines in zu großen Stufen ausgeführten Ziehens auf einen Flußeisendraht zeigt Abb. 139.[1]) Die inneren Schichten haben hier stärkere Verschiebungen als die äußeren durchgemacht; infolgedessen sind innere Risse in Form von Rotationsparaboloiden entstanden.

Abb. 137.
Eigenspannungen eines harten Ni-Stabes

Das Recken des Flußeisens beim Blauwerden zwischen 150 und 300° erzeugt starke Eigenspannungen. Da in diesem Temperaturintervall die Festigkeitseigenschaften, Kerbzähigkeit und Biegefestigkeit, ein Maximum haben, so kann nach HEYN die Blaubrüchigkeit wohl nur auf besonders starke Eigenspannungen zurückgeführt werden.

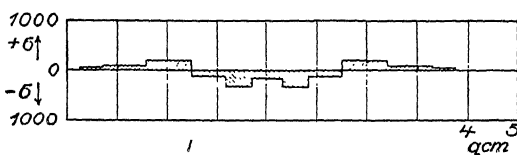



Abb. 138.
Eigenspannungen eines ausgeglühten Ni-Stabes

Abb. 139.
Risse in einem gezogenen Flußeisendraht

Auf die elastischen Eigenschaften der Konstruktionsmaterialien werden die Eigenspannungen von Einfluß sein. Auf die anderen Eigenschaften aber dürfte der Einfluß auch von größeren Eigenspannungen, besonders solange dieser Einfluß proportional dem Zuge oder Druck der Eigenspannung wächst, verschwindend klein sein. Denn wenn der Kern des Drahtes einem mittleren Druck ausgesetzt ist, der gleich dem mittleren Zuge ist, der auf den Mantel wirkt, und wenn beide, Kern und Mantel, von derselben Masse sind, so werden die Einflüsse auf eine Eigenschaft wie die Dichte, das elektrische Leitvermögen usw. sich aufheben müssen.

[1]) A. MARTENS, Mitteil. aus d. Kgl. Techn. Versuchsanstalt Berlin, Heft 10 (1892), 57.

# G. Die Änderungen der Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung

Die Kaltbearbeitung der Metalle ändert nicht nur ihre Struktur, sondern auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Diese Änderungen sind bei der Temperatur der Bearbeitung, die in der Regel um 20° C vorgenommen wird, bei den technisch wichtigsten Metallen, Fe, Cu und Al, dauernde. Erst beim Erhitzen der Werkstücke kehren die ursprünglichen Eigenschaften in einem weiten Temperaturintervall wieder.

Wird die Bearbeitung bei erhöhter Temperatur, etwa bei 500° C, vorgenommen, so ändern sich die Eigenschaften viel weniger als bei der Kaltbearbeitung.

Die auffallendste Änderung bei der Kaltbearbeitung ist die Änderung der Härte und anderer mechanischer Eigenschaften, man denke nur an das Verhalten eines ausgeglühten Kupferdrahts im Vergleich zu dem nicht geglühten. Man nennt daher den Zustand des kaltbearbeiteten Metalles den „harten" und den nach dem Ausglühen den „weichen".

Bei den Metallen mit tieferen Schmelzpunkten, unter 400° C, tritt die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung schon um 20° C, aber langsam, ein. Um bei diesen Metallen die Höchständerung der Eigenschaften durch ihre Bearbeitung festzustellen, müßte ihre Bearbeitung bei ganz tiefen Temperaturen vorgenommen werden.

Die Änderung der Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung scheint eine allgemeine Eigenschaft der Stoffe im Kristallzustande zu sein. Durch Pulvern scheint die Auflösungsgeschwindigkeit schwer löslicher Stoffe zu wachsen, die Farbe des gelben PbO ändert sich ins Braune und die des weißen ZnO ins Gelbe.[1])

In vielen Fällen kann die Änderung einer Eigenschaft während der Bearbeitung aus experimentellen Gründen nicht verfolgt werden. Wenn das nicht möglich ist, so können die betreffenden Änderungen doch beim Erhitzen des Werkstückes erkannt und näher verfolgt werden. Gerade diese Art der Untersuchung gibt weitere Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Kaltbearbeitung. Daher ergänzen das Kapitel über die Änderungen bei der Kaltbearbeitung und das über die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung einander.

[1]) G. Tammann u. E. Jenckel, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 245.

## 1. Die Änderung des Energieinhaltes beim Kaltrecken

Bei dem Gleiten der Teile eines Kristallits auf seinen Gleitebenen wird während der Deformation eine erhebliche Reibungswärme entwickelt. Die Deformationsarbeit, gemessen in Calorien, minus der calorimetrisch gemessenen Wärmemenge ist gleich der potentiellen Energie, die bei der Deformation im Material stecken bleibt.

An Probestäben aus Weicheisen sind solche Messungen ausgeführt worden.[1]) Die latent werdende Energie ergab sich für verschiedene Stäbe zu 5—15$^0/_0$ der aufgewandten mechanischen Arbeit. Die Eisenstäbe wurden in einer Zerreißmaschine stark gedehnt, und hierbei wurde das Zug-Dehnungsdiagramm des Stabes aufgenommen. Aus diesen Diagrammen läßt sich die Arbeit in kgcm leicht ableiten, da der Flächeninhalt der Ebene zwischen der Zug-Dehnungskurve und der Achse der Dehnungen (Abb. 68, S. 100) die Arbeit in kgcm angibt. Die bei der Dehnung entwickelte Wärme wurde in einem Calorimeter gemessen, welches um das sich dehnende Stück des Stabes gebaut war. Die latent werdende Energiemenge ist direkt proportional der Verfestigung des Eisens, der Zunahme der Elastizitätsgrenze $\sigma_e$ pro Einheit der Dehnung und wohl auch proportional dem Produkt aus der Zahl der Gleitebenen mal ihrem mittleren Gleitwege.

Die im Eisen mit wachsenden Reckgrade steckenbleibende Arbeit wächst von 0,017 auf 0,091 g-cal pro 1 g Eisen. Der Wärmeinhalt von 1 g unbearbeitetem Eisen bei 20$^0$ beträgt etwa 29 cal; durch starke Streckung bis zum Reißen wächst er um 0,3$^0/_0$.

Der Energieinhalt eines bearbeiteten Metalles ist also größer als der des unbearbeiteten Metalles, und zwar wächst der Energieinhalt mit der Zahl der im Metall erzeugten Gleitflächen.

Da mit abnehmender Temperatur die latenten Wärmen immer abnehmen, so darf man in Analogie hiermit dasselbe auch für die latente Wärme der Gleitflächenenergie annehmen. Wenn aber das der Fall ist, so wird die spezifische Wärme des deformierten, Gleitflächen enthaltenden Metalles größer sein als die des nicht deformierten Metalles, und ebenso wird die spezifische Wärme eines Metalles in feiner Verteilung, in der es in dem Eutektikum auftritt, größer sein als die spezifische Wärme eines Metallkristalles von derselben Masse.

[1]) H. Hort, Mitteilungen über Forschungsarbeiten. Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure. Heft 41 (1907).

Aber diese Unterschiede können nur sehr gering sein, denn wenn der Unterschied im Energieinhalt eines bearbeiteten und eines nichtbearbeiteten Metalles beim absoluten Nullpunkt verschwinden sollte, so würde für die spezifischen Wärmen ein Unterschied von höchstens $\Delta E \cdot \frac{\Delta T}{T}$ zu erwarten sein. $\Delta E$ bezeichnet den Unterschied im Energieinhalt, gemessen in cal., $\Delta T$ das Temperaturintervall, für das die mittlere spezifische Wärme bestimmt wurde, und $T$ die absolute Temperatur der oberen Grenze des Temperaturintervalls. Man hätte also für stark gestrecktes Eisen zwischen 20 und 100° eine spezifische Wärme zu erwarten, die nicht mehr als 0,07% größer sein könnte als die des Eisens, das einer Kaltbearbeitung nicht unterworfen worden ist.

Ein Unterschied von dieser Größenordnung konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.[1])

Die Energiedifferenz zwischen dem harten und weichen Zustande hat man durch Bestimmung der Lösungswärmen zu ermitteln versucht. Da aber die Lösungswärmen rund 1000mal so groß sind als die gesuchte Differenz, so können solche Versuche nicht zu sicheren Resultaten führen.

Beim Erhitzen eines „harten" Metallstückes muß sich im Temperaturintervall der Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung die in ihm überschüssig vorhandene Energie als Wärme entwickeln. Durch Messung der Temperaturen eines „weichen" und eines „harten" Stückes während ihrer Erwärmung sollte es möglich sein, den Nachweis zu erbringen, daß die Temperatur des „harten" Stückes der des „weichen" vorauseilt. Das Temperaturintervall, in dem das stattfindet, sollte mit dem der Erholung anderer Eigenschaften übereinstimmen.

## 2. Die Volumenänderungen bei der Kaltbearbeitung

Da bei der Kristallisation metallischer Schmelzen in der Regel eine Kontraktion eintritt, so ist die Raumerfüllung durch die Kristallite nicht vollkommen; zwischen denselben verbleiben Lücken. Infolgedessen werden die Metalle durch schwaches Hämmern usw. zuerst dichter, weil sich die bei der Kristallisation entstandenen Lücken schließen. Durch stärkere, dauernde Deformationen des Metallstückes können drei Arten neuer Lücken entstehen:

---

[1]) M. Levin u. C. Chappell, Ferrum 10 (1913), 271; M. Levin u. H. Schottky, Ferrum 10 (1913), 193.

1. können durch Verschiebung der Teile von Kristalliten Lücken entstehen;

2. müssen in den Kristalliten selbst hohle Kanäle sich bilden, wenn bei ihrer Formänderung während der Gleitung Lamellen auf Gleitebenen in die Zwillingsstellung umklappen. ROSE's Hohlkanäle.

3. vergrößern sich beim Gleiten die Abstände der gegeneinandergleitenden Netzebenen ein wenig. Die scharfen Interferenzen der Röntgendiagramme verbreitern sich ein wenig.

## a) Das Imprägnierungsverfahren[1])

Das Volumen aller Hohlkanäle in einem Metallstück, die im Zusammenhang mit der Oberfläche stehen, kann in folgender Weise bestimmt werden. Diese Kanäle sind mit Luft gefüllt. Taucht man das Metallstück in Wasser, so wird das Wasser sich in die Hohlkanäle hineinziehen, dabei wird die vorhandene Luft komprimiert und das Einströmen des Wassers hört auf, wenn der Gasdruck dem Kapillardruck gleich geworden ist. Erhöht man den Außendruck, so wird die Luft weiter komprimiert, und ihre Löslichkeit im Wasser wächst proportional dem Druck an. Bei etwa 50 Atmosphären löst Wasser ein seinem Volumen gleiches Luftvolumen. Erhöht man den Druck im Wasser über diesen Wert, so werden alle Hohlkanäle, die mit der Oberfläche in Verbindung stehen, mit Wasser gefüllt werden. Da Gaslösungen längere Zeit in übersättigtem Zustande bestehen können, so braucht bei der Druckerniedrigung das gelöste Gas sich nicht aus dem Wasser zu entwickeln. Dann bleibt das Wasser in den betreffenden Hohlkanälen.

Anstatt des Wassers kann man eine wäßrige Farbstofflösung benutzen. Um diese aus dem Metallstück zu entfernen, muß dasselbe durch Feilen fein verteilt werden, um dann mit Wasser extrahiert zu werden. Der in der Lösung enthaltene Farbstoff kann dann colorimetrisch bestimmt und das Volumen der eingedrungenen Menge der Farbstofflösung berechnet werden.

Nach diesem Verfahren wurde die Bestimmung der Hohlkanäle bei einer Reihe von Metallen ausgeführt. Als Farbstofflösung wurde eine 20%ige Lösung von eosinsaurem Kalium (Eosin bläulich) benutzt. Diese Lösung wurde mit dem zu untersuchenden Metall in einen Glaszylinder gebracht, der in eine Stahlbombe versenkt wurde, in dem der Flüssigkeitsdruck bis auf 2500 kg/cm² erhöht werden konnte. Nachdem dieser Druck 3 Stunden auf die Lösung gewirkt

[1]) G. TAMMANN u. H. BREDEMEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 54.

hatte, wurde der Druckapparat geöffnet, das Metallstück sorgfältig abgewaschen, abgetrocknet, aufgeraspelt und das Feilicht mit Wasser extrahiert. Diese Lösung von bekanntem Volumen wurde in einem Colorimeter mit einer Lösung von bekanntem Eosingehalt verglichen, indem die Schichtdicke der Lösung bekannten Eosingehaltes verkleinert wurde, bis im Colorimeter ihre Farbe gleich der der Lösung mit dem zu bestimmenden Eosingehalt wurde. Hieraus ergibt sich der Farbstoffgehalt in Milligramm und aus diesem das Volumen der 20%igen Farbstofflösung. Der Fehler der colorimetrischen Bestimmung ergab sich zu ± 0,1 Volumenprozenten des angewandten Metallstückes.

Ein Druck von 500 kg/cm² genügt, um in gewalzten Zn-Streifen die Hohlkanäle mit der Eosinlösung zu erfüllen. Bei Verdreifachung des Drucks wächst die Menge der eingepreßten Eosinlösung nicht mehr an.

In gewalzten Messingzylindern von 1,5 cm Durchmesser ist die Verteilung der Eosinlösung im Korn und in den äußeren Schichten dieselbe.

Die Resultate der Imprägnierungsversuche, die für die Tiefkorrosion von Metallen von Bedeutung sein können, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| | | Gewicht in g | Volumen in mm³ | | Vol.-% Hohlraum |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | des Metalls | d. Farbstofflsg. | |
| Zink gewalzt | abgeschmirgelt | 26,98 | 3809 | 79 | 2,0 |
| | abgeätzt | 25,58 | 3603 | 66 | 1,8 |
| | b. 350° 2 St. geglüht | 16,2 | 2314 | 8,3 | 0,3 |
| Kupfer gewalzt | hart | 26,75 | 3006 | 16,4 | 0,6 |
| | bei 900° ausgeglüht | 27,50 | 3090 | 10,0 | 0,4 |
| Messing | gewalzt | | | | |
| | 60% Cu | 28,0 | 3733 | 4,8 | 0,1 |
| | 84% Cu | 40,4 | 5333 | 17,4 | 0,3 |
| | 94% Cu | 36,4 | 4853 | 18,4 | 0,5 |
| Eisenblech | gewalzt | 37,47 | 4804 | 48,0 | 1,0 |
| Eisenstangen | hart | | | | |
| | 0,05% C | 28,77 | 3688 | 11 | 0,3 |
| | 0,44% C | 26,80 | 3436 | 10 | 0,3 |
| | 0,92% C | 25,65 | 3388 | 6,4 | 0,2 |
| | 1,72% C | 17,14 | 2197 | 2 | 0,1 |
| | weich bei 1000° geglüht | | | | |
| | 0,05% C | 21,1 | 2705 | 18 | 0,6 |
| | 0,44% C | 27,5 | 3525 | 10 | 0,4 |
| | 1,72% C | 24,5 | 3141 | 22 | 0,7 |
| Gußeisen | | 21,58 | 3083 | 33 | 1,1 |
| Wismut | Gußzylinder | 28,4 | 2900 | 1,4 | 0,05 |

Vergleicht man das Volumen der Hohlkanäle in einem harten, kaltbearbeiteten Metall mit dem im weichen, ausgeglühten Zustande, so ergibt sich, daß bei Cu und Zn das Volumen der Hohlräume im weichen Zustande kleiner ist als im harten, beim Eisen dagegen, das auf 1000° erhitzt, also bis ins $\gamma$-Feld gebracht war, ist das Volumen der Hohlkanäle größer im weichen als im harten Zustande.

In gewalzten Messingstreifen, die 3 Stunden lang bei 2000 kg/qcm mit dem Farbstoff imprägniert waren, scheint mit abnehmendem Cu-Gehalt das Volumen der Hohlkanäle deutlich abzunehmen. Dasselbe gilt für Eisen, das einmal im harten, dann im weichen (bei 1000° 3 Stunden ausgeglüht) Zustande untersucht wurde, für wachsenden Kohlenstoffgehalt.

Beim Wismut, welches unter Volumenvergrößerung kristallisiert, ist das Volumen der Hohlkanäle im Gußstück äußerst gering. Das Bi-Feilicht gab an Wasser nur Spuren von Eosin, dessen Menge an der Fehlergrenze der Bestimmung lag. Ein gespritzter, also harter Bi-Draht verkleinert sein Volumen beim Erhitzen um 0,8%. Ausnahmsweise sind also in diesem Falle die Hohlräume im gegossenen Wismut kleiner als die Rose'schen Hohlkanäle.

Das Volumen der Hohlkanäle übertrifft um ein Bedeutendes die Volumenverkleinerung bei dem Übergang vom harten in den weichen Zustand, die für Cu und Fe zu 0,00 bzw. 0,25% durch genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes ermittelt wurde.

Die Differenz der spezifischen Volumen eines harten und weichen Drahtes gibt das Volumen der Hohlräume in 1 g an, die sich beim Erhitzen des harten Metallstückes nicht schließen. Das Imprägnierungsverfahren gibt das Volumen der Hohlkanäle, die an der Oberfläche des Metallstückes münden.

### b) Dichten harter und weicher Drähte[1])

Die Änderungen der Dichten von drei gegossenen Platinzylindern bei ihrer Formung zu Draht gibt folgende Tabelle an.

| | Dichte 1 | Dichte 2 | Dichte 3 |
|---|---|---|---|
| 3 Platinzylinder gegossen . . . . . . . . . | 21,2137 | 21,3060 | 21,4144 |
| | | erhebliche Zunahme | |
| zu Stäbchen geschmiedet und gewalzt . . . | 21,4314 | 21,4194 | 21,4144 |
| | | Abnahme und Zunahme | |
| zu Draht von 1 mm kalt gezogen . . . . . | 21,4136 | 21,4226 | 21,4233 |
| | | merkliche Zunahme | |
| 3 Minuten geglüht. . . . . . . . . . . . . | 21,4314 | 21,4323 | 21,4324 |

[1]) G. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 217.

| | Dichte 1 | Dichte 2 | Dichte 3 |
|---|---|---|---|
| zu Draht von 0,7 mm kalt gezogen . . . . | 21,4181 | Abnahme 21,4157 | — |
| 3 Minuten geglüht. . . . . . . . . . . . . . | 21,4314 | Zunahme 21,4315 | 21,4332 |
| zu Draht von 0,4 mm kalt gezogen . . . . | 21,4142 | Abnahme 21,4147 | 21,4134 |
| 3 Minuten weiß geglüht . . . . . . . . . . | 21,4308 | Zunahme 21,4310 | 21,4317 |

Die mittleren Dichten von harten und geglühten, weichen, Drähten, nebst der Verkleinerung der Dichte durch das Ziehen gibt folgende Tabelle wieder.

| | weich | hart | Verkleinerung d. Dichte durch die Bearbeitung in Prozenten |
|---|---|---|---|
| reines Platin . . . . | 21,4403 | 21,4133 | 0,13 |
| Platiniridium . . . . | 21,4938 | 21,4766 | 0,08 |
| Gold . . . . . . . | 19,2601 | 19,2504 | 0,05 |
| Aluminiumdraht . . | 2,7030 | 2,6995 | 0,13 |
| Aluminiumblech . . | 2,7127 | 2,7107 | 0,07 |
| Cadmium . . . . . | 8,6434 | 8,6379 | 0,06 |
| Nickel . . . . . . . | 8,8439 | 8,7599 | 0,19[1] |
| Klavierdraht . . . . | 7,7970 | 7,7772 | 0,25 |
| Silber . . . . . . . | 10,4475 | 10,4410 | 0,06 |
| Kupfer . . . . . . | 8,8317 | 8,8313 | 0,00 |
| Zinn . . . . . . . | 7,2831 | 7,2827 | 0,00 |

Die prozentische Verkleinerung der Dichte durch Drahtziehen ist bei verschiedenen Metallen sehr verschieden. Beim Cu und Sn liegt sie unter 0,01%, beim Au, Ag und Cd beträgt sie 0,05%, beim Al und Pt 0,1% und beim Fe und Ni sogar 0,2%.

## c) Die Rose'schen Hohlkanäle

Wenn bei der Formänderung von Kristallen nicht nur Teile derselben übereinandergleiten (Translation), sondern dabei Gleitlamellen in die Zwillingsstellung umklappen, was die Kristallographen als „einfache Schiebung" bezeichnen, so müssen hierbei Hohlkanäle entstehen. Durch solche Schiebungen kann sich ein nach außen hin offener Hohlraum

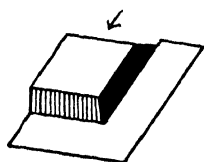
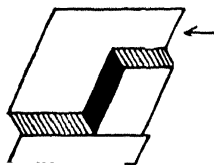



Abb. 140. Abb. 141.
Rose'sche Hohlkanäle

[1]) Die von G. Kahlbaum für Ni angegebene Verkleinerung der Dichte durch Bearbeitung, 0,95%, ist zu groß. Streb fand eine Verkleinerung von 0,19% und W. Schlett (Ann. Phys. 26 [1908], 201) 0,26%.

(Abb. 140) oder ein Hohlraum im Inneren des Kristalles (Abb. 141) bilden. Die beiden Abbildungen sind Querschnitte von Kristallen. Die umgeklappten Lamellen sind schraffiert, die Hohlräume geschwärzt.

Eine solche Kanalbildung kann man bei der Überanspruchung durchsichtiger Kristalle leicht beobachten, und G. ROSE[1]), der Entdecker dieser Kanäle, hat die Entstehung und Orientierung der hohlen Kanäle, die sich bei Überanspruchung von Kalkspatkristallen in so großer Menge bilden können, daß der Kristall durch die Kanäle getrübt wird, genauer beschrieben.

### d) Zusammenfassung

Die Abnahme der Dichte tritt nur nach dauernden Formänderungen auf, nicht aber bei der Wirkung hydrostatischer Drucke von 10000 kg/cm$^2$,[2]) sie ist also mit dem Vorgange des Gleitens von Kristallitenteilen verknüpft.

Aus der Tatsache, daß die Interferenzstreifen des Röntgenlichts bei der Kaltbearbeitung sich verbreitern, folgt, daß die Abstände der Netzebenen in der Nähe der Gleitebenen nicht mehr wie im weichen Metall genau gleiche sind, sondern daß sie mit kleinen Beträgen um einen Mittelwert schwanken, der wohl etwas größer ist als die im weichen Metall. Hierauf können wohl die kleinen Abnahmen der Dichte durch das Drahtziehen beim Cu, Ag und Au zurückgeführt werden.

Bei der Formänderung von Metallen, deren Atome reguläre, flächenzentrierte Gitter besetzen, vollziehen sich nur Verschiebungen der Gleitschichten gegeneinander ohne Bildung von Zwillingsschichten[3]), daher können in ihnen ROSE'sche Hohlkanäle nicht entstehen, und die Dichteabnahme sollte bei diesen Metallen klein gegen die bei Metallen sein, denen kubische, raumzentrierte Gitter zukommen, bei deren Verformung Zwillingslamellen entstehen und daher ROSE'sche Kanäle sich bilden.

Bei den flächenzentrierten Metallen Cu, Ag und Au sind in der Tat die Dichteabnahmen beim Drahtziehen klein gegen die beim raumzentrierten $\alpha$-Fe.

Aber auch beim Al, Ni und Pt mit flächenzentrierten Gittern ist diese Dichteabnahme groß gegen die beim Cu, Ag und Au.

[1]) G. ROSE, Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1868, S. 57.

[2]) J. JOHNSTON u. S. ADAMS, Z. anorg. Chem. 76 (1912), 274.

[3]) O. MÜGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 68.

Andererseits bilden sich in Sn beim Verformen Zwillingslamellen[1]), aber seine Dichte ändert sich beim Drahtziehen nicht, während bei Bi, in dem ebenfalls Zwillingslamellen sich bilden, die Abnahme der Dichte beim Drahtspritzen besonders groß (0,8%) ist.

## 3. Die Änderung der elastischen Eigenschaften

Mit dem Reckgrad wächst die Elastizitätsgrenze, die Grenze zwischen elastischer und plastischer Verformung, außerordentlich stark an, die Verlängerung im elastischen Gebiet wächst dagegen sehr viel weniger. Für Weicheisen und Stähle verschiedenen Kohlenstoffgehaltes liegt sogar dieser Unterschied innerhalb der Versuchsfehler.[2]) In der folgenden Tabelle ist der Elastizitätsmodul, die Reziproke der Verlängerung bei Belastung in kg/cm² innerhalb der Elastizitätsgrenze, für harte und weiche Drähte angegeben.

| | *E* hart | *E* weich | Zunahme in % |
|---|---|---|---|
| Eisen[3]) | 2,09 | 2,08 | 0,3 |
| Kupfer[3]) | 1,25 | 1,05 | 18 |
| „ [4]) | 1,35 | 1,08 | 25 |
| Silber[3]) | 0,74 | 0,71 | 3 |
| Aluminium[5]) | 0,71 | 0,67 | 5 |
| Blei[3]) | 0,18 | 0,17 | 4 |
| Platin[3]) | 1,70 | 1,55 | 10 |

Diese Werte beziehen sich leider nicht auf gleiche Ziehgrade, mit dem Ziehgrad wächst auch *E* nicht unerheblich an.[4])

## 4. Die Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung

Beim Walzen gewisser Au-Ag-Cu-Mischkristalle wird ihre Farbe deutlich gelber[6]), und die $\gamma$-Mischkristalle von Cu und Zn werden durch Feilen gelblich, während sie auf ihren Bruchflächen weißgrau erscheinen.[7])

Die größten Unterschiede in der Färbung der harten und der weichen Au–Ag-Cu-Legierungen liegen bei folgenden Konzentrationen:

[1]) O. MÜGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 68.
[2]) P. GOERENS, Journ. Iron Steel Inst. Carnegie Sc. Mem. **3** (1911).
[3]) A. WERTHEIM, Pogg. Ann. 78 (1849), 391.
[4]) W. MÜLLER, Forschungsarbeiten d. V. D. I. Heft 211 (1918).
[5]) G. ANGENHEISTER, Ann. Phys. **11** (1903), 188.
[6]) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 115.
[7]) F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 243.

| Ag/Cu | Mol Au | Gewichtsprozent Au | Ag | Cu | Weich | Hart |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/2 | 0,3 | 52 | 22 | 26 | weißrot | gelbweiß |
| 1 | 0,35 | 55 | 28 | 17 | weiß | gelbgrün |
| 2 | 0,40 | 58 | 32 | 10 | weißgrünlich | grüngelb |

Die Farbe dieser Legierungen hängt in hohem Maße vom Grade der Kaltbearbeitung ab. Eine Streckung auf die doppelte Länge eines weichen Plättchens bewirkt schon das Auftreten eines deutlich gelben Farbentones.

Beim Erhitzen der gewalzten Au–Ag–Cu-Mischkristalle im Wasserstoff ändert sich von 250° an ihre Farbe und noch ein zweites Mal von etwa 500° an. Beim Vergleich der Farben der zuvor polierten, auf verschiedene Temperaturen erhitzten Legierungsplättchen bedeckt man sie entweder mit dünnem, durchsichtigem Seidenpapier oder besieht sie durch ein Nicol, um den störenden Glanz durch reflektiertes polarisiertes Licht zu entfernen.

Abb. 142.
Widerstandsänderung beim Erhitzen einer Au–Ag–Cu-Legierung

Die Hochglanzpolitur verschwindet bei den Au Ag Cu-Legierungen erst über 600°, während Cu schon bei 250° blind wird. Auch der elektrische Widerstand von Walzstreifen wurde nach dem Erhitzen im Wasserstoff auf Temperaturen, die um je 50° anstiegen, bei 18° bestimmt.

Die Resultate für die Legierungen Au 58, Ag 32, Cu 10 übersieht man in Abb. 142.[1]) Der Widerstand sinkt nicht auf einer monoton verlaufenden Kurve, sondern zeigt zwei ausgesprochene Abfälle bei 200° und 500°, bei denen sich auch die Farben deutlicher ändern.

## 5. Die Änderung des elektrischen Widerstandes

Durch Walzen oder Ziehen wächst der elektrische Widerstand. Die prozentische Widerstandszunahme wächst mit abnehmendem Querschnitt des Drahtes, zuerst schneller, dann sehr langsam (Abb. 143).[2])

[1]) G. Tammann u. C. Wilson, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 159.

[2]) H. Gewecke, Dissertation Darmstadt 1909; L. Addicks, Am. Inst. o electr. Eng. New York, 20. Nov. 1903.

Erhitzt man einen harten Draht einige Minuten auf eine bestimmte Temperatur, kühlt ihn ab und bestimmt seinen Widerstand bei 18°, so nimmt der Widerstand zuerst ab und von etwa 500° bei Cu, Ag und Au zu, um bei etwa 800° den Widerstand des harten Drahtes wieder zu erreichen[1]) (Abb. 144). Kurve 1 bezieht sich auf einen Cu-Draht von 0,3 mm Durchmesser, Kurve 2 auf den Durchmesser 0,4 mm.

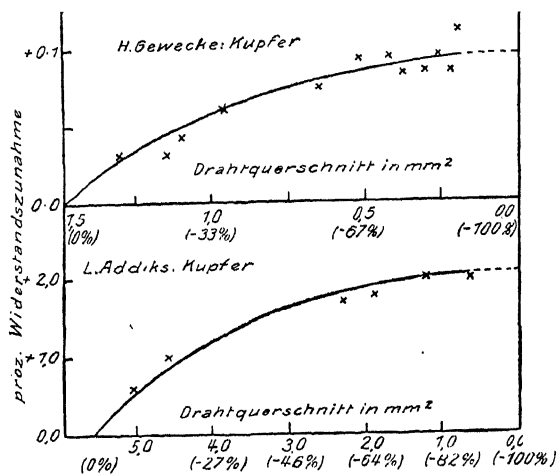



Abb. 143.
Widerstandszunahme eines Cu-Drahtes in Abhängigkeit vom Querschnitt

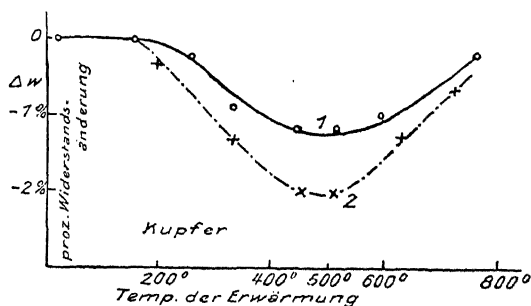



Abb. 144.
Widerstandsänderung eines harten Cu-Drahtes bei Temperaturerhöhung

Die Temperaturen, bei denen durch Erhitzen die minimalen Widerstände erreicht werden, und ihre entsprechenden prozentischen Abnahmen der Widerstände sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Der Widerstand sinkt mit dem Anwachsen der Erhitzungstemperatur zuerst ab, weil sich der Draht von den Folgen der Kaltbearbeitung erholt. Bei höheren Glühtemperaturen nimmt er wieder zu, weil sich in ihm große Kristallite bilden, deren Zusammenhang schlechter ist als der der Fasern des harten Drahtes. Hierfür spricht das äußere Aussehen des Drahtes, dessen Widerstand zugenommen hat (Abb. 145). Auf seiner Oberfläche sind ohne Ätzung die Kristallite sichtbar geworden. Besonders an den Stellen, an welchen drei Kristallite

[1]) F. Credner, Z. phys. Chem. 82 (1913), 457.

| | Durchmesser des Drahtes | Temperatur des minimalen Widerstandes | Gesamtabnahme des Widerstandes in Prozenten | Temperatur des Beginns deutlicher Widerstandszunahme |
|---|---|---|---|---|
| Gold | 0,23 mm | 480° | 2,3 | 600° |
| | 0,4 | 520 | 2,5 | |
| Silber | 0,23 | 520 | 4,0 | 600 |
| | 0,4 | 480 | 3,6 | |
| Kupfer | 0,3 | 450 | 1,2 | 800 |
| | 0,4 | 450 | 2,0 | |
| Nickel | 0,3 | 700 | 2,8 | über 800 |
| | 0,5 | 700 | 2,6 | |
| Eisen (Blumendraht) | 0,2 | 600 | 1,1 | 600 |
| | 0,5 | 600 | 0,9 | |

zusammenstoßen, sind Vertiefungen entstanden, die in die Tiefe gehen. Es mag sich beim Anwachsen des Widerstandes ein flüssiges Polyeutektikum um die Kristallite gezogen haben und nach seiner Erstarrung den Widerstand erhöhen.

In einem feinkörnigen Eutektikum kann der Vorgang der groben Rekristallisation nicht eintreten, weil sich nicht gleichartige, sondern ganz ungleichartige Kriställchen berühren, die sich nicht vereinigen können. Aus diesem Grunde wird beim Erhitzen eutektischer Drähte nur eine Abnahme des Widerstandes erfolgen, der dann kein Anwachsen des Widerstandes folgen wird. Das trifft auch für CdZn-Drähte mit 17,4% Zn, CdSn-Drähte mit 71% Sn und CdPb-Drähte mit 79% Pb zu.[1]) Die beiden letzten Drähte müssen aber vor dem Ziehen erhitzt werden, damit in die Cd-Mischkristalle des Sn und Pb das Cd bis zur Sättigungskonzentration diffundiert, sonst kann infolge hiervon der Widerstand beim Erhitzen auch wachsen.

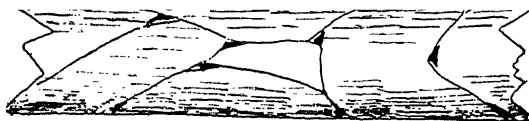



Abb. 145.
Hoch erhitzter Kupferdraht

Besonders groß ist die Widerstandsabnahme beim Erhitzen eines gespritzten Bi-Drahtes, sie beträgt 12—19%.[2])

Die Widerstandszunahme beim Ziehen von Drähten durch ein Locheisen kann also durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur vollkommen beseitigt werden. Dasselbe gilt aber nicht für die Wider-

[1]) G. Tammann u. K. Dahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 113.
[2]) A. Matthiessen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. **115** (1862), 353.

standszunahme, welche Drähte durch Biegen oder Tordieren erleiden, denn beim Erhitzen schließen sich die entstandenen Risse nicht.

Kühlt man einen harten und einen weichen Draht desselben Widerstandes bei 19,5° auf — 190° in flüssiger Luft ab, so nimmt der Widerstand des weichen Drahtes erheblich stärker ab, als der des harten, und zwar für Gold um 8,9, Silber um 16,5, Kupfer um 15,6 und Nickel um 10,0%.

## 6. Der Einfluß des Reckens auf die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens

Bringt man einen Eisenstab in eine stromdurchflossene Spule, also in ein homogenes Magnetfeld, dessen Stärke $H$ man verändern kann, und mißt die Ablenkungen, die der Stab auf eine Magnetnadel ausübt, so kann man aus den beobachteten Ablenkungen der Magnetnadel die Intensität seiner Magnetisierung, $J$, oder seine magnetische Induktion $B = 4\pi J + H$ berechnen.[1])

In Abb. 146 ist die gefundene magnetische Induktion $J$ in Abhängigkeit von der Feldstärke $H$ dargestellt. Hat man anfangs durch Entmagnetisierung dem Draht jeden remanenten Magnetismus genommen, so nimmt $J$ mit wachsender Feldstärke $H$ auf der Kurve $OAB$ bis zu einem bestimmten Sättigungswerte zu. Vermindert man nun die Feldstärke, so behält $J$ bei sinkender Feldstärke größere Werte, als ihm bei wachsender Feldstärke zukommen; der $J$-Wert ändert sich nun auf der Kurve $BC$. Den Wert $OC$ von $J$, bei dem $H = 0$ wird, bezeichnet man als remanenten Magnetismus. Um dem Eisenstabe seinen remanenten Magnetismus zu nehmen, muß die Richtung des die Spule durchfließenden Stromes umgekehrt werden. Der Wert von $J$ ändert sich dann mit wachsender negativer Feldstärke auf der Kurve $CD$. Den Wert von $-H = OD$, bei dem der Draht schließlich ganz entmagnetisiert ist, nennt man die Koerzitivkraft, weil sie als Kraft, mit der der letzte remanente Magnetismus festgehalten wird, aufgefaßt werden kann.

Der Quotient $\frac{B}{H} = \mu$ wird die magnetische Permeabilität des Stoffes genannt, während $\frac{J}{H} = \chi$ als magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird. Beide Eigenschaften ändern sich bei ferromagne-

[1]) T. A. Ewing, Magnetische Induktion in Eisen und verwandten Metallen. Deutsche Ausgabe von Holborn und Lindeck, S. 36—58 (1892).

tischen Metallen stark mit der Feldstärke. Aus dem Verlauf der Kurve $OAB$ ist zu ersehen, daß $\chi$ bei einem gewissen Wert von $H$, bei dem die Tangente an $OAB$ durch den Punkt $O$ geht, ein Maximum haben wird.

Setzt man die Magnetisierung des Eisenstabes, nachdem der Punkt $D$ erreicht ist, durch Steigerung der Stärke des bei $C$ umgekehrten Stromes fort, so ändert sich $J$ mit $-H$ auf der Kurve $Dab$.

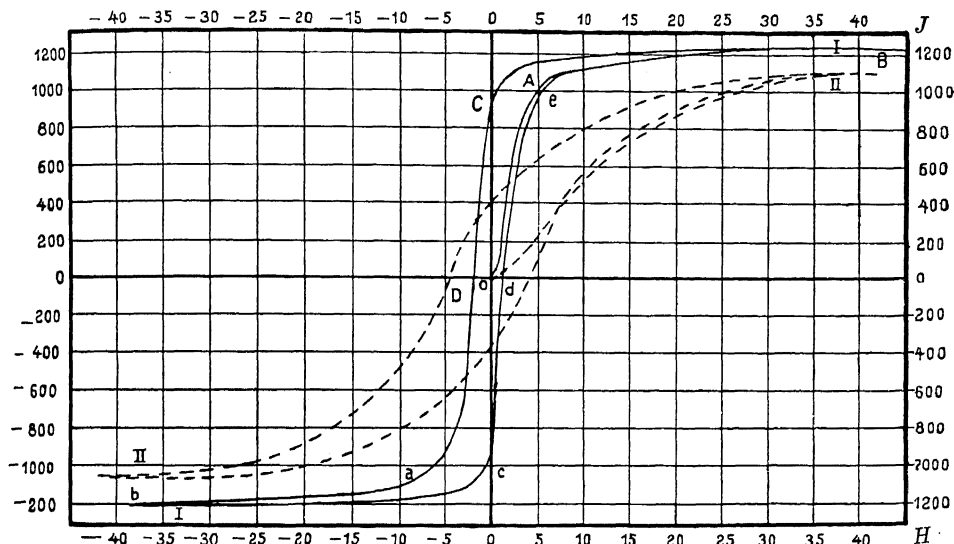



Abb. 146.
Magnetische Induktion in Abhängigkeit von der Feldstärke.
—— ausgeglühter Draht, - - - - gereckter Draht

Läßt man dann nach Eintritt der Sättigung die Feldstärke wieder bis zum Nullwert abnehmen und dann unter Umkehrung des erzeugenden Stromes wieder wachsen, so ändert sich $J$ auf der Kurve $bcde$, welche schließlich mit der ursprünglichen Kurve $OAB$ bei höheren Feldstärken zusammenfällt. Der remanente Magnetismus des Punktes $c$ ($H = 0$) hat beim weichen Eisen fast denselben Wert, den der remanente Magnetismus im Punkte $C$ hat. Auch die Koerzitivkraft hat im Punkte $d$ fast denselben Betrag wie im Punkte $D$.

Die Änderungen von $J$ bleiben gegenüber den Änderungen von $H$ zurück. Diese Tendenz wird als magnetische Hysteresis bezeichnet. Ihre Folge ist, daß bei zyklischen Magnetisierungsprozessen

ferromagnetischer Stoffe durch die Magnetisierungskurven ein Flächenstück umschrieben wird. Dieses Flächenstück $\int H\,dJ$ gibt den Energieverlust beim zyklischen Prozeß in Erg an; dividiert man diesen Betrag durch $42 \cdot 10^6$, so erhält man die Anzahl von Grammcalorien, welche durch die Hysteresis erzeugt werden.

Von der Zeit, in der der Kreisprozeß der Magnetisierung vollzogen wird, hängt die Lage und Form der *H*-*J*-Kurven und damit auch die Größe des von ihnen eingeschlossenen Flächenstückes nicht ab.

Der Eisendraht (von 0,158 cm Durchmesser und 60 cm Länge), auf den sich die Kurve I (Abb. 146) bezieht, war vor dem Versuch ausgeglüht. Darauf wurde der Stab um 10% seiner ursprünglichen Länge gereckt und eine zweite zyklische Magnetisierung mit dem gereckten Stabe vorgenommen. Die Resultate dieses Versuches gibt die gestrichelte Kurve II wieder. Man sieht, daß durch das Recken die magnetischen Eigenschaften des Stabes sich stark geändert haben. Der Sättigungswert von $J$ ist von 1200 auf 1000 gesunken. Die maximale Suszeptibilität $\chi$ ist von 245 bei $H = 2{,}6$ auf 53 bei $H = 11$ erniedrigt. Ebenso ist die maximale Permeabilität $\mu$ von 3080 auf 670 gesunken. Auch der remanente Magnetismus ist von 930 auf 400 gesunken, die Koerzitivkraft ist aber von 1,7 auf 4,5 gestiegen, und schließlich hat der Energieverlust durch Hysteresis erheblich zugenommen.

P. Goerens[1]) hat diese Untersuchungen vervollständigt, indem er die Änderungen der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrade und vom Kohlenstoffgehalt des Eisens verfolgte. Dabei stellte sich heraus, daß die ersten dauernden Deformationen beim Recken der Eisenstäbe die Permeabilität $\mu$ sehr viel stärker verkleinern, als die folgenden, und daß diese Wirkung mit wachsendem *C*-Gehalt des Eisens schnell abnimmt. Ebenso verkleinern die ersten Zusätze von *C* die Permeabilität erheblich stärker, als die folgenden. Die Koerzitivkraft wächst angenähert proportional dem Bearbeitungsgrad und dem C-Gehalt. Dasselbe gilt von dem durch die Koerzitivkraft hauptsächlich bestimmten Energieverlust der Hysteresis.

Durch Zerteilung eines Eisenstabes, auch wenn seine Schnittfläche sorgfältig geebnet und poliert wird, nimmt seine magnetische Induktion erheblich ab, weil zwischen den beiden Ebenen eine dünne

[1]) P. Goerens, Ferrum **10** (1913), 137.

Luftschicht verbleibt. Preßt man aber die beiden Ebenen kräftig zusammen, so verschwindet diese Abnahme bei 100—200 Atm. Druck.[1])

Die Änderung des Ferromagnetismus im Eisen beim Stauchen eines Eisenstäbchens verteilt sich nicht homogen in demselben.[2]) An vielen Stellen wird er stärker verkleinert als an anderen, und diese Stellen hängen mit den Kristallitenbegrenzungen nicht zusammen. Um das nachzuweisen, bringt man ein seitlich angeschliffenes Eisenstäbchen zwischen die Pole eines Elektromagneten und einen Tropfen einer sehr feinen Suspension von pyrophorem Eisen in Alkohol auf die Schliffebene. Bei unvollkommener magnetischer Sättigung setzen sich die Partikelchen der Suspension nur auf den Stellen stärkerer Magnetisierbarkeit ab, während auf den Stellen geringerer Magnetisierbarkeit keine Sedimentation erfolgt. Die scharf hervortretenden Grenzen der Sedimentinseln fallen nicht mit denen der Kristallite zusammen.

## 7. Die Änderungen der chemischen Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung

### a) Die Änderung des galvanischen Potentials[3])

Schon H. Davy[4]) fand, daß hartes Kupfer etwas unedler ist als weiches Kupfer, und W. Spring[5]) zeigte, daß diese Erscheinung auch bei anderen Metallen vorkommt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Erscheinung eine allgemeine ist, aber sie ist nicht immer reproduzierbar, denn das Elektrometer ist außerordentlich empfindlich gegen die geringsten Beimengungen unedler Metalle auf der Oberfläche des untersuchten Metallstückes, und bei der Kaltbearbeitung des Metalls können, wenn auch sehr geringe, Mengen unedlerer Metalle auf die Oberfläche desselben gebracht werden oder aus dem Innern hervortreten.

Bei der Messung der Potentialdifferenz kommt es nur auf den Zustand der Oberfläche an. Hieraus ergibt sich das Verfahren, die Oberfläche der Bleche in den harten Zustand überzuführen. Dieses besteht im Schmirgeln der Bleche, deren Oberflächen in den harten

[1]) J. J. Thomson u. Newall, Proc. Camb. Phil. Soc. (1887).
[2]) L. v. Hámos u. P. A. Thiessen, Z. Physik **71** (1931), 442.
[3]) G. Tammann u. C. Wilson, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 156.
[4]) H. Davy, Wiedemann's „Lehre von der Elektrizität" I, (1893), 723.
[5]) W. Spring, Bulletin de l'Academie de Belgique 1903, S. 1074.

Zustand überzuführen sind. Beim Schmirgeln pflügen die harten Korundkörner des Schmirgelpapiers die Oberfläche des Metalls auf, wodurch ein hoher Kaltbearbeitungseffekt bedingt wird. Die betreffenden Metallbleche wurden in der Regel 100 mal in derselben Richtung mit dem Schmirgelpapier auf beiden Seiten überstrichen.

Taucht man das harte und das weiche Blech in denselben Elektrolyten und bestimmt nach 5 Minuten den Ausschlag eines Elektrometers, so ergab sich, daß in 50 Fällen das harte Metall unedler war als das weiche, während in 15 Fällen das umgekehrte stattfand. In folgender Tabelle ist diese Statistik etwas spezialisiert.

| | hart unedler | weich unedler |
|---|---|---|
| Kupfer . . . . . | 16 | 1 |
| Silber . . . . . | 20 | 9 |
| Blei . . . . . . | 2 | 0 |
| Zink . . . . . . | 2 | 4 |
| Cadmium . . . . | 9 | 1 |
| Molybdän . . . | 1 | 0 |
| | 50 | 15 |

Die Spannungen folgender Ketten mit einer harten und weichen Elektrode desselben Metalls in Millivolt 5 Minuten nach Eintauchen der Elektroden in den Elektrolyten schwanken besonders beim Ag sehr erheblich. Das negative Vorzeichen weist darauf hin, daß das harte Metall edler war als das weiche. Jede Millivoltzahl bezieht sich auf eine Kette, in der die harte Elektrode durch ein anderes hartes, geschmirgeltes Plättchen ersetzt war.

$Cu_{hart}/1{,}0\ CuSO_4/Cu_{weich}$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 6 | 3,5 | 3 | 4 | 5 | — 5,5 | 2 | 6 | 5,5 |
| 9 | 9 | 5,5 | 4 | 2 | 5 | 2,5 | 5 | 4 | |

$Ag_{hart}/0{,}02\ Ag_2SO_4/Ag_{weich}$ in Luft erhitzt

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,5 | 7,5 | 4,5 | 3,5 | — 6,5 | — 6,5 | 3,5 | 4,5 | 3 |

Nach dem Ablösen der durch Schmirgeln hart gewordenen Schicht kehrt das Potential des weichen Metalls zurück.

Eine Reihe geschmirgelter Kupferplättchen wurde in $CuSO_4$-Lösung gegen ein weiches geschaltet und ihre Potentialdifferenz in Millivolt bei $20^0$ gemessen. Darauf wurden die harten Plättchen je 1 Stunde lang in Wasserstoff auf die in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen erhitzt und ihre Potentialdifferenz gegen das weiche Plättchen wieder gemessen.

| 20° | 225° | 300° | 350° | 400° | 450° | 500° | 550° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 8 | 4,5 | 3,5 | 1 | 1 | 0,5 | 0 |
| 10 | 10 | 8,5 | 7 | 2,5 | 2,5 | 0,5 | 0 |
| 4 | 6 | 5,5 | 5,5 | 1 | 1,5 | 1,5 | 0 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 4 | 3 | 2,5 | 0,5 |
| 8 | 7 | 6 | 5 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 8 | 8 | 7 | 4,5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 8 | 8 | 7 | 2,5 | 2 | 0,5 | 0 |
| 10 | — | 7,5 | 6,5 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 10 | — | — | 9 | 4,5 | 4 | 1,5 | 0,5 |
| 7 | — | — | — | 4,5 | 3 | 1 | 0 |
| 7 | — | — | — | — | — | 2 | 0,5 |

Das unedlere Potential, das durch starke Kaltbearbeitung auf Kupfer erzeugt werden kann, nimmt beim Erhitzen von etwa 200 bis 500° auf den Potentialwert der weichen Kupferoberfläche allmählich ab.

## b) Die Fällungsgeschwindigkeit des Poloniums durch harte und weiche Metalle

Da durch die Kaltbearbeitung das galvanische Potential ein wenig erhöht wird, die Metalle also reaktionsfähiger werden, so sollte ein Metall im harten Zustande edlere Metalle aus ihren Lösungen schneller fällen als im weichen Zustande.

Bei der Fällung quantitativ bestimmbarer Mengen von Polonium wird von der Oberfläche des fällenden Metalls nur ein Millionstel bedeckt, daher ist es möglich, die Fällungsgeschwindigkeiten (S. 98) des Poloniums durch harte und weiche Metalle miteinander zu vergleichen.

Ni und Cu fällen schon im weichen Zustande jedes auf sie treffende Po-Atom, daher kann durch Kaltbearbeitung ihr Fällungsvermögen nicht erhöht werden, was auch die experimentell ermittelten Fällungsgeschwindigkeiten bestätigen. Weiches Ag und Fe fällen aber nur 70 bzw. 76 von 100 auf sie treffenden Po-Atomen, hier kann also eine Vergrößerung der Fällungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung eintreten, und sie tritt auch ein, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

| | Fällungsgeschwindigkeiten | |
|---|---|---|
| | weich | hart |
| Ni . . . . . | 777 ± 26 | 792 ± 16 |
| Cu . . . . . | 765 ± 60 | 774 ± 60 |
| Fe . . . . . | 628 ± 50 | 818 ± 9 |
| Ag . . . . . | 578 ± 25 | 672 ± 39 |

### c) Verschiebung der Einwirkungsgrenzen durch Kaltbearbeitung

Die Einwirkungsgrenze einer Lösung von gelbem Schwefelammonium auf die hinreichend homogenisierten Mischkristalle des Cu und Au im „weichen" Zustande ist eine scharfe und liegt zwischen 0,245 und 0,255 Mol Au; die Plättchen mit weniger als 0,25 Au werden in wenigen Stunden ganz schwarz, und die mit mehr als 0,25 Au bleiben in einer Lösung von $(NH_4)_2S_2$ mindestens 3 Jahre blank. Im „harten" Zustande ist diese Einwirkungsgrenze lange nicht so scharf wie im „weichen". Streckt man Cu-Au-Plättchen, die im weichen Zustande nach 40stündigem Tempern bei 850° die Einwirkungsgrenze von 0,25 Mol Au zeigen, durch Walzen auf das Dreifache ihrer Länge, so wird die Legierung mit 0,255 Au durch eine Lösung von $(NH_4)_2S_2$ etwa zur Hälfte geschwärzt, die mit 0,260 Au zu etwa einem Viertel, und auch die Oberfläche der Legierung mit 0,270 Au wird deutlich dunkler und verliert ihren Glanz. Das Aussehen des Plättchens hängt hierbei sehr vom Winkel ab, unter dem es betrachtet wird. Blickt man senkrecht auf dasselbe, so erscheint es etwa zur Hälfte geschwärzt, blickt man unter schiefem Winkel auf dasselbe, so erscheint es ganz schwarz. Die Einwirkungsgrenze der Lösung von $(NH_4)_2S_2$ wird also durch Walzen weicher Plättchen zu höheren Au-Gehalten verschoben. Auf diese Verschiebung werden die Natur der Legierungen, die des Agens und der Grad der Bearbeitung von Einfluß sein.

Mit wachsendem Bearbeitungsgrade wächst die Überschreitung der Einwirkungsgrenze der natürlichen Oberfläche sehr erheblich. Nach dem Zusammenschmelzen von Ag und Au wurden die erhaltenen Kügelchen zu Plättchen von 0,5 mm Dicke ausgewalzt und bei 900—930° 12 Stunden lang erhitzt. Teile dieser Plättchen wurden dann bei Kühny-Augsburg weiter gewalzt und geschlagen, bis sie die Dicke von $7—15 \cdot 10^{-4}$ cm bzw. die von $2—4 \cdot 10^{-4}$ cm angenommen hatten. Die entstandenen Folien waren, obwohl längst noch nicht so dünn wie Au- oder Ag-Folien, schon recht löcherig.

Stücke dieser Plättchen und Folien wurden mit einer Lösung von 0,5 Mol $Na_2S$ im Liter in Probiergläschen eingeschlossen und die Einwirkung des Reagens auf sie von Zeit zu Zeit beobachtet. Auf den Folien im harten Zustande mit 0,23—0,55 Mol Au durchläuft die Färbung der $Ag_2S$-Schicht im Laufe von 24 Stunden die Farben einer dünnen, sich langsam verdickenden Schicht. Mit wachsendem Au-Gehalt nimmt die Geschwindigkeit ab, mit der sich diese Schicht verdickt.

Das Walzen und das an dieses sich anschließende Schlagen der Ag-Au-Legierungen verleiht ihnen also eine erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit, die noch bei weit höheren Au-Gehalten merklich ist, als der Einwirkungsgrenze auf weiche Legierungen entspricht.

Auch das Polieren verschiebt die Einwirkungsgrenze der Agenzien, deren Einwirkung auf die natürliche Oberfläche die normale Einwirkungsgrenze 0,25 Mol Au erreicht oder überschreitet.

| | Agens | Einwirkungszeit | Einwirkungsgrenze auf die natürliche Oberfläche | die polierte Oberfläche |
|---|---|---|---|---|
| Cu–Au | | | | |
| | $(NH_4)_2S_2$ | 80 Tage | 0,250 | 0,26—0,27 Mol Au |
| | $Na_2Se_2$ | 20 „ | 0,250 | > 0,27 „ |
| | schwache Oxydationsmittel | 70 „ | 0,22 | 0,22 „ |
| Ag–Au | | | | |
| | $Na_2Se_2$ | 70 „ | 0,27 | > 0,52 „ |

In den weichen Legierungen werden die Ag-Atome vor der Einwirkung von $(NH_4)_2S_2$ durch die Au-Atome geschützt. In den Oberflächen der weichen Legierungen verbleiben die Au-Atome nach Entfernung der Ag-Atome im Gitterverbande und üben ihre Schutzwirkung aus, während sie in den Oberflächen der harten nach Entfernung der Ag-Atome zum Teil aus dem Gitterverbande ausscheiden und ihre schützende Wirkung nicht ausüben. Damit aber eine sichtbare Einwirkung des Agens zustande kommt, dürfen nicht nur die auf der Gleitebene selbst befindlichen Au-Atome diese Änderung ihrer Eigenschaft erleiden, sondern auch die Au-Atome benachbarter Netzebenen müssen sich in diesem Sinne ändern.

## H. Die Änderung der Fluidalstruktur des „harten" Metalls bei Temperatursteigerungen Die Rekristallisation

### 1. Beobachtungen

Die Änderung der Gußstruktur durch Stauchen oder Walzen und die Bildung des neuen Korns beim Erhitzen geben folgende Abbildungen wieder. Die Abb. 147—150 beziehen sich auf Kupfer. Im Innern des Gußstückes sind die Kristallite regellos orientiert (Abb. 147). Durch Stauchen werden sie zerteilt, gedreht und verschoben, es entsteht ein Haufwerk von Kristalltrümmern. Nach

kurzem Erhitzen auf 900° ist die Bildung eines neuen Korns weit vorgeschritten, und nach etwas längerem Erhitzen auf 1050° haben sich die Kristallite noch erheblich vergrößert (Abb. 150).

Abb. 147.
Kupfer, geschmolzen, langsam abgekühlt. 72fache Vergrößerung

Abb. 148.
Kupfer, geschmolzen und durch hohen einseitigen Druck stark gestaucht. 72fache Vergrößerung

Abb. 149.
Dasselbe Kupfer wie in Abb. 148, 10 Sekunden auf 900° erhitzt, zeigt weit vorgeschrittene Rekristallisation. 72fache Vergrößerung

Abb. 150.
Dasselbe Kupfer wie in Abb. 148, 20 Minuten auf 1050° erhitzt, zeigt weiteren Fortschritt der Rekristallisation. Weiteres Erhitzen auf 1050° bewirkt keine Vergrößerung der Kristallite mehr. 72fache Vergrößerung

Charakteristisch für Cu, $\alpha$-Messing, $\alpha$-Bronze, Pb und Au ist die Bildung vieler Rekristallisationszwillinge, deren beide Teile nach Kornfelderätzung das einfallende Licht verschieden reflektieren.

Abb. 151.
Geätzt mit Salzsäure-Kaliumchlorat (Vergr. 25). Gußgefüge des Zinns. (Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde)

Abb. 152.
Geätzt mit Salzsäure-Kaliumchlorat (Vergr. 25). Dieselbe Sn-Probe nach dem Kaltwalzen (Höhenabnahme 75%). (Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde)

Abb. 153.
Ätzung Flußsäure-Salzsäure (Vergr. 2). Gußaluminium. (Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde)

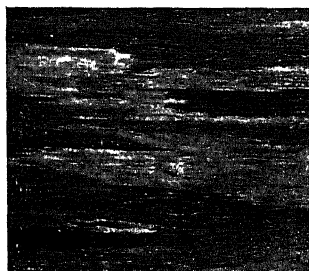



Abb. 154.
Ätzung Flußsäure-Salzsäure (Vergr. 2). Dasselbe Stück kaltgewalzt (Höhenabnahme 75%). (Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde)

Die Zwillingsebene, welche die beiden Teile voneinander trennt, ist eine Berührungsebene, die sich beim Wachsen des Zwillings nicht zu verschieben braucht, wie die anderen Berührungsflächen der Kristallite, weil auf Zwillingsebenen beide Kristallitenteile miteinander im Gleichgewicht sind; das auf ihr herrschende Kraftfeld ist ein mögliches.

Nach jeder Temperaturerhöhung muß die Schliffebene erneuert und wieder geätzt werden, denn die geätzte Oberfläche ändert ihr Aussehen nicht, auch wenn im Innern des Stückes starke Änderungen der Struktur sich vollziehen.

Abb. 151 zeigt das aus der Schmelze entstandene Zinnkorn. Der Ätzschimmer ist auf verschiedenen Körnern verschieden, entsprechend ihrer verschiedenen Orientierung zur Schliffebene. Beim Drehen des Schliffes gegen das einfallende Licht ändert er sich, die hellen Körner werden dunkel und die dunklen hell.

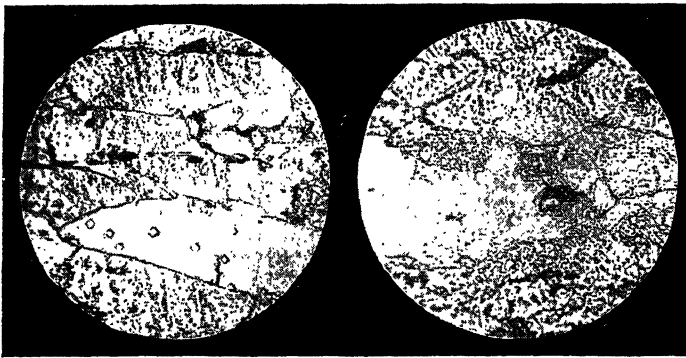



Abb. 155. Kaltgezogenes Fe, auf 500° erhitzt (Vergr. 500) (nach CHAPPELL)

Abb. 156. Kaltgezogenes Fe, auf 545° erhitzt (Vergr. 500) (nach CHAPPELL)

Durch Walzen werden die Körner des Gußstückes lang gestreckt und gleichgerichtet, dadurch wird der Ätzschimmer verschiedener Lamellen weniger verschieden (Abb. 152). Die Abb. 153 u. 154 zeigen dasselbe für Gußaluminium und gewalztes Al.

Den Beginn der Bildung des neuen Korns im Flußeisen, die nach GOERENS zwischen 520 und 580° schon schnell verläuft, hat CHAPPELL[1]) in ihren ersten Anfängen zwischen 350 und 500° als eine außerordentlich feine Körnung in den Lamellen des kalt gewalzten Eisens erkennen können; zwischen 500 und 570° bilden sich einzelne kleine Körner mit deutlicher Umgrenzung, die, wenn sie einmal entstanden sind, relativ schnell wachsen und sich als kleine Polyeder von den großen beim Walzen entstandenen Lamellen deutlich unterscheiden (vgl. Abb. 155 u. 156).

Mit wachsender Verformung nimmt ganz allgemein die Größe des Rekristallisationskornes ab. Abb. 157 zeigt das Rekristallisations-

[1]) C. CHAPPELL, Ferrum 13 (1915), 6.

korn eines zerrissenen Probestabes aus Eisen. An den Reißenden, an denen die Deformation der zerrissenen Probestäbe jedenfalls am größten war, entwickelt sich beim Erhitzen auf etwa 800° ein viel kleineres Korn als an den weniger deformierten Stellen.

Auch unter dem Eindruck einer harten Stahlkugel auf ein Weicheisenstück entwickelt sich beim Erhitzen des Stückes das Korn in den unmittelbar unter der Kugel befindlichen, stärker deformierten Teilen viel weniger als in den tiefer gelegenen Teilen (Abb. 158).

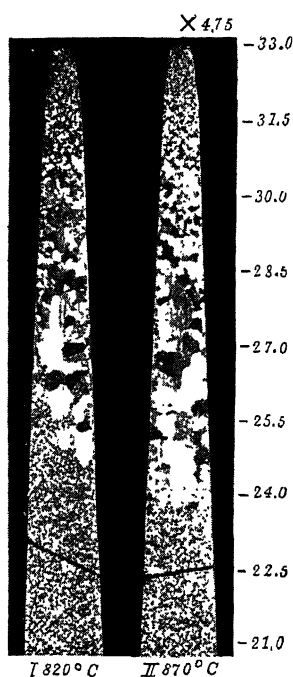



Abb. 157.
Rekristallisationskorn an einem zerrissenen Probestab aus Fe (nach CHAPPELL)

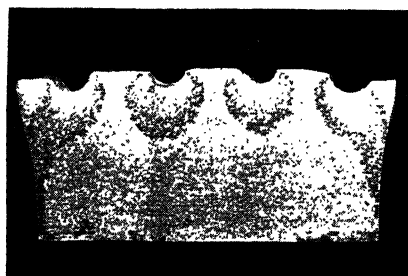



Abb. 158.
Durch Kugeldruck deformiertes Weicheisen (nach CHAPPELL)

LE CHATELIER hat zur Übersicht der Abhängigkeit des Rekristallisationskorns von der Temperatur und dem Verformungsgrade ein elegantes Verfahren angegeben.[1]

Kalt gewalzte Plättchen von 1—0,1 mm Dicke wurden im Wasserstoffstrom in einem Rohr, in dem ein Temperaturgefälle bestand, erhitzt. Das Temperaturgefälle im Plättchen erstreckte sich vom Schmelzpunkt des Metalles am einen Ende des Plättchens bis etwa 50° am anderen Ende desselben. Auf den Plättchen übersieht man den Einfluß der Temperatur auf die Korngröße nach geeignetem Ätzen der polierten Flächen, und auf einer Reihe gleicher Plättchen, die verschieden lange Zeit der Einwirkung des Temperatur-

[1]) A. PORTEVIN, Revue de Métallurgie 10 (1913), 680; F. ROBIN, Ebenda S. 772.

gefälles ausgesetzt waren, kann man den Einfluß der Zeit und der Temperatur auf die Korngröße übersehen.

Über den Einfluß der Deformationsart auf die Größe des Rekristallisationskorns erhält man durch folgenden Versuch eine Vorstellung. Faltet man ein hartes Plättchen so, daß die Falte mit der Walzrichtung des Plättchens zusammenfällt und biegt es darauf wieder auseinander, so stellt sich im Temperaturgefälle ein Korn her, das in Abb. 159 dargestellt ist. Auf der ausgeglätteten Falte, *ab*, sind kleine Kristallite entstanden, deren Größe mit abnehmender Temperatur gegen *b* hin deutlich abnimmt. Auf beiden Seiten der Falte sind sehr große Kristalle entstanden, die sich um so weiter vom Falz erstrecken, je höher die Temperatur ist. Ihre Grenzen gegen die sehr feine Körnung der noch nicht merklich rekristallisierten Teile des Plättchens, deren ganz feine Körnung in der Figur nicht angedeutet ist, sind recht scharf. Mißt man die Abstände der Grenze zwischen den größeren Kristalliten und dem ganz feinen Korn von der Falte *a b*, und stellt diese Abstände in Abhängigkeit von den ihnen entsprechenden Temperaturen dar, so erhält man ein Bild von der Geschwindigkeit der Rekristallisation. Man sieht, daß die Art der Deformation einen großen Einfluß auf die Korngröße und die Geschwindigkeit ihrer Fortpflanzung ausübt. Auf der Falte, längs der die Deformation eine zweifache war, ist die Größe des Kornes viel geringer als bei derselben Temperatur auf den nur gewalzten Teilen. Außerdem ist auf der Falte die Rekristallisation zu viel tieferen Temperaturen hin vorgeschritten als auf der nur gewalzten Fläche. Beim Sn und Pb beginnt die Rekristallisation schon unter 20°; bis 150° bleiben die neuen Körner relativ klein, dann wachsen sie schneller und werden größer. Von der Dicke der Plättchen hängt die Korngröße und die Geschwindigkeit ihrer Entwicklung in der Weise ab, daß sie zwischen 0,4 und 0,6 mm Dicke ein Maximum hat. Mit der Zeit nimmt die Größe der Kristallite unter 120° bei einer Erhitzungsdauer unter 20 Minuten schnell zu; bei längerer Erhitzungsdauer ändert sie sich dann wenig.

Abb. 159.
Rekristallisationskorn in einem gefalteten Plättchen

Beim Zink wird die Rekristallisation bei 75° deutlich durch Bildung relativ großer Kristallite eingeleitet. Mit wachsender Tem-

peratur nimmt aber ihre Größe bis 250° ab, um dann langsam und von 350° an schneller zu wachsen. Die Korngröße hat also ein Minimum zwischen 150 und 300°. Beim Al liegt dieses Minimum zwischen 300 und 500°.

Von der Korngröße hängt die Festigkeit eines Konglomerates ab. Bei zu großer Korngröße nimmt sie stark ab. Hoch erhitztes Eisen, dessen Temperatur längere Zeit über 1000° gehalten war, nennt man „verbrannt“, weil durch starke Vergrößerung seines Kornes seine Festigkeit stark abgenommen hat. Die Größe des Kornes kann man, worauf E. HEYN[1]) aufmerksam gemacht hat,

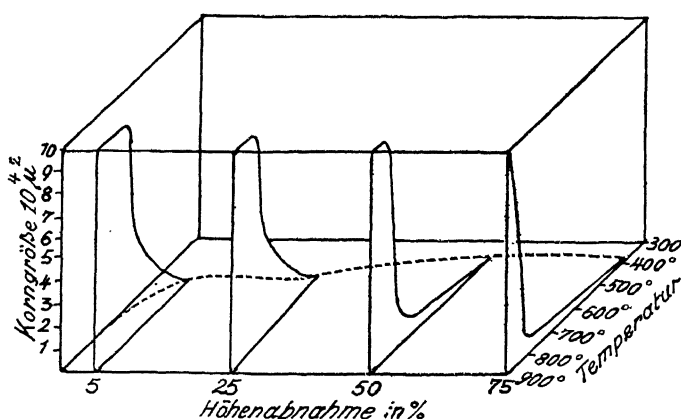



Abb. 160.
Einfluß des Bearbeitungsgrades und der Erhitzungstemperatur auf die Korngröße von Fe

gelegentlich als Maximalthermometer benutzen. Ist zum Beispiel ein Kesselblech ausgebeult und das Korn an der Bruchstelle erheblich gewachsen, so kann man sicher sein, daß dasselbe an jener Stelle über 650° erhitzt worden ist.

Der Einfluß des Bearbeitungsgrades im kalten Zustande und der Erhitzungstemperatur auf die Korngröße ist für Sn[2]), für Cu[3]) und für Fe[4]) näher studiert worden. Abb. 160 gibt diese Abhängigkeit für Fe wieder. Als Bearbeitungsgrad ist die prozentische Höhenabnahme, welche an 1,6 cm hohen Prismen durch Stauchen bewirkt

[1]) A. MARTENS-E. HEYN, Materialienkunde für den Maschinenbau II A, (1912), S. 213.

[2]) J. CZOCHRALSKI, Int. Z. f. Metallographie 8 (1916), 36.

[3]) E. RASSOW u. L. VELDE, Z. Metallk. **12** (1920), 369.

[4]) P. OBERHOFFER, Stahl u. Eisen **39** (1919), 1061.

wurde, aufgetragen. Dieses Diagramm soll zum Ausdruck bringen die Abhängigkeit der Korngröße eines Stückes bestimmten Bearbeitungsgrades von der Temperatur bei sukzessivem Erhitzen. Wird beim Erhitzen die zuvor erreichte Höchsttemperatur nicht überschritten, so ändert sich die Korngröße nicht. Die Temperatur, bei der sich eine Vergrößerung des Korns bemerkbar macht, steigt mit abnehmendem Bearbeitungsgrade von 380 auf 480°.

Eine schwache Deformation, die einer starken folgt, erzeugt bei der Rekristallisation ein viel größeres Korn als es der stärkeren Deformation zukommt.[1])

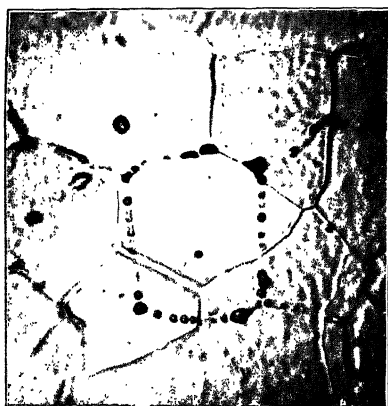



Abb. 161.
Nickel, regulinisch, Schliffebene $^1/_2$ St. auf 1300° im H-Str. erhitzt, Luftätzung. 500 × vergr.

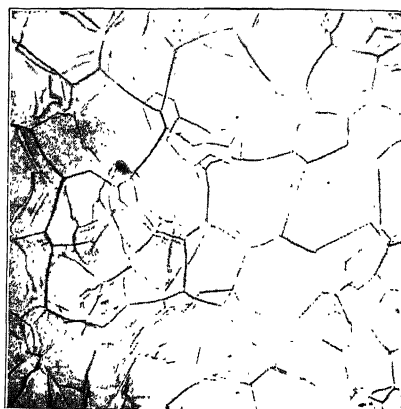



Abb. 162.
Cadmium, auf Glas gegossen, Berührungsebene mit dem Glase, ungeätzt. 100 × vergr.

In regulinischen Metallen oder Gußstücken tritt in der Regel beim Wiedererhitzen eine Kornvergrößerung nicht ein[2]), weil die Kristallite sich nicht direkt berühren, sondern von Zwischensubstanzhäuten voneinander getrennt sind. Schrumpfen aber beim Wiedererhitzen diese Häute, so können wirkliche Berührungen der Kristallite eintreten und dementsprechend auch Korngrenzenverschiebungen. Abb. 161 zeigt einen solchen Fall. Die aus der Schmelze entstandene Umhüllung des mittleren Kristalliten hat sich beim Wiedererhitzen zu Tröpfchen zusammengezogen, und zwei Kristallite sind von unten in ihn hineingewachsen.

[1]) G. Masing, Z. Metallk. **12** (1920), 479; **13** (1921), 425.
[2]) W. Fraenkel, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 295.

Bei schneller Kristallisation, wie sie beim Ausgießen von Metalltropfen auf Glasplatten vor sich geht, können die Schichten der Zwischensubstanz von den Kristallen durchbrochen werden. Unter diesen Bedingungen tritt direkte Berührung der Kristallite ein und daher auch Korngrenzenverschiebung während der Abkühlung. Solche Fälle geben die Abb. 162—164 wieder.[1]) Die zarten Grenzen beim Cd sind wohl bei der Kristallisation, die deutlicheren bei der darauffolgenden Korngrenzenverschiebung entstanden. Beim Pb haben sich die gezähnten Grenzen bei der Kristallisation, die glatten bei der Korngrenzenverschiebung gebildet.

Abb. 163.
Blei, auf Glas gegossen, ungeätzt. 50 × vergr.

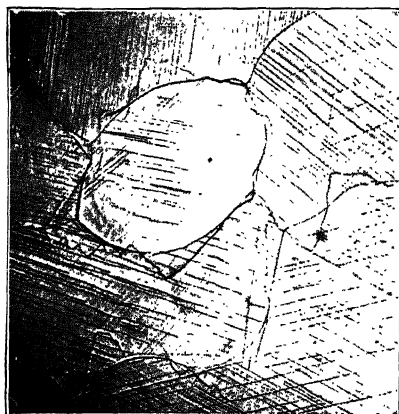



Abb. 164.
Gleiche Stelle wie in Abb. 163, mit Gleitlinien durch Verbiegen der Lamelle. 50 × vergr.

## 2. Änderung der Kristallitenorientierung

Bei Temperatursteigerung eines durch Walzen hart gewordenen Plättchens entstehen auf den gestreckten Lamellen nach dem Ätzen undeutliche Rillen, die man wohl als Korngrenzen ansprechen darf. Bei etwas höherer Temperatur werden diese Rillen zahlreicher und deutlicher. Die Lamellen zerfallen in viele kleine neue Körner, die in ihrer überwiegenden Mehrzahl wie die Lamellen orientiert sind, aus der sie entstehen, ihr Ätzschimmer reflektiert wie die Lamelle.

Hält man die Temperatur unverändert, so hört die Kornvergrößerung bald auf, sie kommt aber bei jeder weiteren Temperatursteigerung wieder in Gang, um abermals nach kurzer Zeit aufzuhören.

[1]) R. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 1.

Während der Kornvergrößerung ändert sich die Orientierung der Körner, die das in einer Richtung einfallende Licht nach verschiedenen Richtungen zu reflektieren beginnen. Auch nachdem die Körner erheblich gewachsen, ihre Grenzen sehr deutlich geworden sind und ihre Orientierung nach dem Verfahren des Ätzschimmers leicht zu bestimmen ist, kommt der Mehrzahl der Körner noch die Orientierung der ursprünglichen Lamellen zu. Erst nachdem die Temperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhöht ist, hat sich die regellose Orientierung der Körner hergestellt. Erst wenn das der Fall ist, wird die Platte elastisch isotrop, was an ihren Klangfiguren zu erkennen ist.

Diese Änderung der Kristallitenorientierung ist überraschend. Aus ihr folgt, daß nach Entstehung auch des gröberen Korns von diesen gröberen Körnern nur ein Teil bei weiterer Temperatursteigerung bestehen bleibt. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß bei der Entstehung des gleichorientierten Korns noch regellos orientierte Rekristallisationszentren entstehen, die bei tieferer Temperatur nicht wachsen, durch ihr Anwachsen bei erhöhten Temperaturen aber als regellos orientierte Körner sichtbar werden. Wären diese regellos orientierten Kristallisationszentren nicht vorhanden, so wäre zu erwarten, daß die Walzlamellen „weich" werden und sich durch Ausscheidungen fremder Beimengungen in Körner unterteilen, welche bei weiterem Erhitzen gleich orientiert bleiben, auch wenn sich zwei oder mehrere Körner bei erhöhten Temperaturen zu einem Korn vereinigen.

Bei tiefen Temperaturen wächst ein Teil der regellos orientierten Rekristallisationszentren nicht an, weil sie von Häuten der Zwischensubstanz umgeben sind, welche ihre Berührung mit der Grundmasse behindern; bei Temperatursteigerungen schrumpfen diese Häute, wodurch Berührungen eintreten, welche das Wachsen der Rekristallisationskeime ermöglichen. Das Nichtwachsen der regellos orientierten Rekristallisationskeime wird also auf dieselben Ursachen zurückgeführt, welche kurze Zeit nach einer Temperaturerhöhung die Verschiebung der Korngrenzen behindern.

Die Bildung der regellos orientierten Rekristallisationszentren hat man sich an den Stellen der Anhäufung von besonders stark durch die Gleitungen veränderten Atomen zu denken. Ein verformter Kristall besteht aus Atomen verschiedener Veränderungsgrade. Die von der Gleitung nicht betroffenen Atome befinden sich in ihrem natürlichen Zustande, die Atome der Gleitebenen in ver-

schiedenen Veränderungsgeraden, je nach der Länge ihres Gleitweges, und die an den Lamellengrenzen in besonders hohen Veränderungsgraden. Ein formveränderter Kristall hat also eine entfernte Ähnlichkeit mit einem Mischkristall. Auch die Beobachtung weist darauf hin, daß gerade an den bei der Gleitung am stärksten beanspruchten Stellen die Rekristallisationskeime entstehen. Erhitzt man einen gereckten Zinnstreifen auf 100° und nur so lange, als sich das Korn nicht auf der ganzen Fläche entwickelt hat, so folgen die zuerst entstandenen Körner den Zickzackstreifen der Lüders-Hartmann'schen Linien.[1]

Nach starker Formänderung entsteht ein viel kleineres Korn als nach schwacher, weil die Zahl der Stellen mit Anhäufungen stark veränderter Atome nach starker Formänderung größer ist als nach schwacher.

Die Änderung der Kristallitenorientierung bei aufeinanderfolgenden Erhitzungen harter Walzplättchen kann nach dem Verfahren des maximalen Ätzschimmers eingehend verfolgt werden. Es können die Kristallite, welche mit ihren Würfel-, Oktaeder- oder Dodekaederebenen auf der Oberfläche des 0,2 mm dicken Walzplättchens liegen, gezählt und aus ihnen ihre Prozentzahlen berechnet werden.

Die Resultate stimmen überein mit den der röntgenometrischen Untersuchungen, welche nur die Anfangs- und Endorientierungen erfaßten.

Eisen[2])

| Temperatur | (100) % | (111) % | (101) % |
|---|---|---|---|
| 600° | 57 | 24 | 19 |
| 700 | 66 | 15 | 19 |
| 750 | 65 | 10 | 25 |
| 800 | 52 | 21 | 27 |
| 950 | 54 | 15 | 31 |
| 1000 | 24 | 34 | 42 |
| regellose Orientierung | 23 | 31 | 46 |

Je mehr sich die Glühtemperatur dem Schmelzpunkt nähert, um so mehr nähert sich die Orientierung der regellosen. Nur beim Cu stellt sich bei unmittelbarem Erhitzen des harten Plättchens

[1]) P. Beck, Z. Physik 55 (1929), 374.

[2]) G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. 18 (1926), 339.

auf 1000 oder 1050° eine geordnete Orientierung her, bei der die meisten Kristallite mit ihren Würfelebenen auf der Oberfläche des Plättchens liegen.

Aluminium[1])

| Temperatur | Walzgrad % | Kristallitenebenen (100) % | (111) % | (101) % | Zahl der Kristallite pro mm² |
|---|---|---|---|---|---|
| 200° | 90 | — | 70 | 30 | — |
| 300 | 90 | — | 67 | 33 | — |
| 350 | 90 | 21 | 45 | 34 | 465 |
| 450 | 90 | 18 | 42 | 40 | 340 |
| 550 | 90 | 26 | 44 | 30 | 310 |
| 635 | 90 | 16 | 46 | 38 | 8 |
| regellose Orientierung: | | 23 | 31 | 46 | |

Kupfer[2])

| Temperatur | Kristallitenebenen (100) % | (111) % | (101) % | Zahl der Kristallite pro mm² |
|---|---|---|---|---|
| 600° | 0 | 76 | 24 | 250 |
| 700 | 2 | 68 | 30 | 200 |
| 750 | 6 | 56 | 38 | 170 |
| 800 | 24 | 36 | 40 | 130 |
| 900 | 24 | 28 | 48 | 90 |
| direkt auf 1000 | 66 | 22 | 12 | 44 |
| 1050 | 97 | 0 | 3 | 30 |
| regellose Orientierung: | 23 | 31 | 46 | |

## 3. Die Korngrenzenverschiebung

Man hat geglaubt, die Korngrenzenverschiebung auf die Verschiedenheit der inneren Spannungen in einzelnen Körnern, also die Differenz ihrer thermodynamischen Potentiale, zurückführen zu können.

Bei der Kaltbearbeitung werden die äußeren Schichten des Arbeitsstückes stärker verschoben als die inneren, dadurch entstehen Zugspannungen in den äußeren und Druckspannungen in den inneren Schichten, zwischen beiden liegt eine spannungslose Schicht (S. 163). Diese inneren Spannungen sind nur von untergeordnetem Einfluß auf die bei erhöhter Temperatur sich vollziehende Korngrenzenverschiebung, da sie schon zu Beginn der Rekristallisation fast verschwunden sind.

Dafür, daß sich aus vielen kleinen Kriställchen im natürlichen Zustande, also gleichen Potentials, größere bilden können, ist die Rekristallisation der Nernststifte anzuführen. Sie werden aus hydra-

[1]) G. Tammann u. A. Heinzel, Z. Metallk. **19** (1927), 340.

[2]) G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. **18** (1926), 176.

tischem $ZrO_2$ und $Ce_2O_3$ durch Pasten und Spritzen hergestellt. Eine merkliche Kaltbearbeitung bei diesen Operationen muß nach dem Glühen der Stifte verschwinden, weil hierbei die Hydrate zu Oxyden umkristallisieren. Aber ungeachtet dessen, daß die Oxydkriställchen nicht kalt bearbeitet sind, stellt sich bei längerem Glühen der Stoffe ein makroskopisches Korn her, sie fangen an zu glitzern.

Ähnlich liegen die Dinge beim Verfahren der Herstellung von Rubinen nach VERNEUIL.

## Die mittlere Geschwindigkeit der isothermen Kornvergrößerung in Abhängigkeit von der Zeit

Aus Zählungen der Kristalle auf einer geätzten Schliffebene pro 1 mm² kann ihr mittlerer Querschnitt oder Durchmesser und aus diesem die mittlere Korngrenzenverschiebung für ein bestimmtes Zeitintervall abgeleitet werden. Solche Zählungen können bei unveränderlicher Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit vorgenommen werden. Aus ihnen kann die isotherme Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung abgeleitet werden. Oder es werden die Kristallite gezählt, welche für eine bestimmte Glühdauer nach sukzessiver Temperaturerhöhung vorhanden sind.

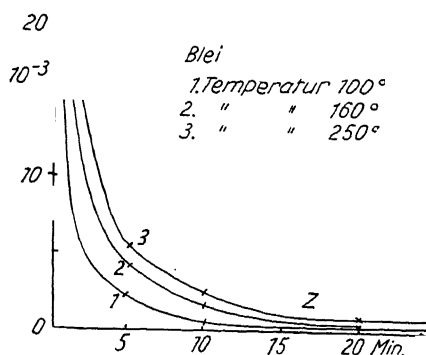



Abb. 165.
Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung in Abhängigkeit von der Zeit

Mit der Zeit $z$ ändert sich die Kornzahl $n$ auf einer symmetrischen Hyperbel: $n \cdot z = k$, oder auf einer unsymmetrischen Hyperbel: $n z = k + b z$. Aus diesen Beziehungen kann die Abhängigkeit der mittleren linearen Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung, $a$, von der Zeit abgeleitet werden. Denn $n$ ist umgekehrt proportional dem Querschnitt des Korns $l^2$, also $n = \frac{1}{l^2}$ und $a = \frac{l}{z}$. Führt man für $n$ die $a$-Werte in obige Gleichungen ein, so folgen:

$$a = \frac{1}{\sqrt{k}} \qquad \text{oder} \qquad a = \frac{1}{2\sqrt{(k + b)}};$$

In Abb. 165 ist die mittlere lineare Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung, $a$, des Pb in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen in mm/min dargestellt. Die aus den $n$-Werten abgeleiteten $a$-Werte sind durch Punkte gekennzeichnet, die Kurven sind mit folgenden Konstanten berechnet:

| $t$ in $^0$C | $k$ | $b$ |
|---|---|---|
| Pb: 100 | 16 | 12 |
| 160 | 15 | 8 |
| 250 | 12 | 2 |

Wesentlich ist, daß in jedem Falle die isotherme Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung mit der Zeit außerordentlich schnell abnimmt. Diese Art der Abhängigkeit der Geschwindigkeit $a$ von der Zeit ist bei allen bisher untersuchten Metallen und nicht metallischen Stoffen gefunden worden. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung von der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit instabiler Kristallarten oder von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, welche unabhängig von der Zeit sind. Es müssen also bei der Korngrenzenverschiebung Behinderungen auftreten, die mit der Zeit zunehmen. Diese Behinderungen treten bei der zweiten Rekristallisation des Al nicht mehr auf, weil durch die erste das Al von den behindernden Beimengungen befreit ist. Daher ist bei der zweiten Rekristallisation $a$ unabhängig von der Zeit (S. 202).

Die Formel gibt die Abhängigkeit der Kornzahl von der Zeit nur für einige Stunden wieder. Nach Zählungen von W. FEITKNECHT[1]) nimmt die Korngröße im Aluminium bei 550° vom ersten Tage bis zu 33 Tagen um das 1,2—6fache zu, während nach der Formel mit den tabellierten Konstanten die Abnahme der Kornzahl schon nach einem Tage nicht mehr merklich sein sollte. In langen Zeiten muß also die Hemmung der Korngrenzenverschiebung zum Teil durch die langsam verlaufende Umkristallisation der Zwischensubstanzhäute behoben werden.

## 4. Die Korngrenzenverschiebung in Abhängigkeit von der Orientierung der sich berührenden Kristallite[2])

Die Abhängigkeit der Korngrenzenverschiebung von der Orientierung sich berührender Kristalle kann man in durchsichtigen Kristallitenkonglomeraten ermitteln. Besonders günstig liegen die Verhältnisse bei hexagonalen Kristallen, wie Campher und Eis.

[1]) W. FEITKNECHT, Metal Industry London 28 (1928), 268.
[2]) G. TAMMANN u. K. L. DREYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 289.

Man kann die Orientierung der Kristallitenebenen auf der Oberfläche nach dem verschiedenen Maß ihrer Doppelbrechung für parallel polarisiertes Licht bestimmen.

Beim Campher und Eise wachsen die Kristalle, welche mit ihren Basisebenen die benachbarten Kristallite berühren, in diese.

Die Orientierung zweier Kristallite zueinander bestimmt die Richtung der Verschiebung ihrer Grenzfläche, der Gehalt an Beimengungen die Geschwindigkeit der Verschiebung.

## 5. Der Grund der Korngrenzenverschiebung

Ein Stoff als Einkristall hat wegen der Verteilungsarbeit ein kleineres thermodynamisches Potential als in Form eines Kristallitenkonglomerats, daher muß in einem feinkörnigen Konglomerat die Tendenz bestehen, in ein grobkörniges und schließlich in den Einkristall überzugehen. Das ist aber auch alles, was vom Standpunkt der Thermodynamik über das Wachsen der Körner zu sagen ist. Die Grundvorstellungen einer atomistischen Deutung der Rekristallisation sind folgende:

Berühren sich zwei Kristallstücke mit zwei kristallographisch nicht gleichwertigen Netzebenen, so wird das Kraftfeld auf dieser Berührungsebene ein abnormes, unmögliches, sein, es unterscheidet sich vom normalen Kraftfeld im Innern des Kristalles. Es wird an der Berührungsstelle die Tendenz bestehen, das normale Kraftfeld herzustellen. Dieser Tendenz kann erst Folge gegeben werden, wenn durch Temperaturerhöhung der Platzwechsel der Moleküle im Gitter hinreichend groß geworden ist. Dann werden die Moleküle (Atome) der einen Netzebene in die Gitterpunkte gehen, welche denen der anderen Netzebenen entsprechen; dieser Vorgang wird sich wiederholen und nach hunderttausendfacher Wiederholung als Korngrenzenverschiebung sichtbar werden. Die Frage, welcher Kristallit den anderen aufzehrt, ist dahin zu beantworten, daß nicht der größere den kleineren aufzehrt, denn für die Korngrenzenverschiebung kann es doch nur darauf ankommen, für welchen Teil an der Grenzebene das Kraftfeld so beschaffen ist, daß die Moleküle des einen zum anderen Kristalliten gehen. Es muß also die Orientierung der beiden benachbarten Netzebenen an der Berührungsebene von bestimmendem Einfluß sein.

Die Abweichungen vom normalen Kraftfelde an den Berührungsflächen der Kristallite werden sehr verschieden sein, je nach den

Indices der beiden sich berührenden Netzebenen. Aber auch die Widerstände beim Übergang der Moleküle von einer Netzebene zur anderen werden sich mit der Orientierung der beiden Berührungsebenen ändern. Daher braucht die Verschiebungsgeschwindigkeit der Berührungsebene nicht in hohem Grade von der Orientierung beider Kristallite an der Berührungsebene abzuhängen, sie kann aber durch die Orientierung sehr stark beeinflußt werden.

Die Differenz der thermodynamischen Potentiale eines Kristallitenkonglomerats und eines Einkristalls von derselben Masse ist gleich der Zerteilungsarbeit. Bezogen auf die Gesamtmasse ist diese Differenz klein, aber groß, bezogen auf die Massen der aneinandergrenzenden Berührungsschichten. Daher können die maximalen Werte der Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung recht erheblich werden.

Zwei sich auf beliebigen Ebenen berührende Kristallite sind also miteinander nicht im Gleichgewicht. Wenn die wirkliche Berührung bei genau gleicher Orientierung stattfinden würde, so müßte sofort eine Vereinigung beider Kristalle erfolgen. Ausnahmsweise kann die Berührung auf einer Zwillingsebene eine Gleichgewichtslage sein. In rekristallisiertem Kupfer, Messing und Gold ist die Bildung von Zwillingen sehr häufig.

## 6. Die Wirkung der Beimengungen auf die Korngrenzenverschiebung

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung unterscheidet sich von der der Umwandlung einer instabilen in eine stabile Form wesentlich. Während hier die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit eine stationäre, also unabhängig von der Zeit ist, nimmt die Korngrenzenverschiebung mit der Zeit sehr schnell ab. Während einer Temperatursteigerung setzt sie mit einem großen Werte ein und fällt dann mit der Zeit schnell ab. Bei jeder Temperatursteigerung, welche die letzte Temperatur übertrifft, wiederholt sich die anfangs schnellere Korngrenzenverschiebung, um dann schnell auf sehr geringe Werte zu sinken. Erhitzt man nochmals, aber auf eine tiefere Temperatur, so ändert sich das Korn nicht, zur Kornvergrößerung ist es also notwendig, daß die Temperatur des Stückes über die höchste Temperatur, die zuvor in ihm geherrscht hat, gesteigert wird.

Durch die Korngrenzenverschiebung tritt eine Änderung an der Korngrenze ein, welche ihre Verschiebung behindert, und diese Veränderung besteht, solange als nicht die Temperatur über die höchste

gesteigert wird, der zuvor das Stück ausgesetzt war. Es liegt nahe, diese Behinderung in der Bildung dünner Häute an den Kristallitengrenzen zu suchen. Das Verhalten dieser Häute bei Temperaturänderungen ist dann bestimmend für den Vorgang der Korngrenzenverschiebung.

Bei langsamer Kristallisation aus der Schmelze häufen sich die Beimengungen an den Oberflächen der wachsenden Kristalle an und werden von ihnen vor sich hergeschoben. Sie häufen sich also an der Berührungsfläche der Kristallite an und bilden die Schichten der Zwischensubstanz, welche beim Auflösen der Konglomerate zurückbleibt. In einem aus der Schmelze entstandenen Kristallitenkonglomerat sind also die einzelnen Kristallite voneinander durch Schichten der Zwischensubstanz getrennt. Daher tritt auch beim Erhitzen eines solchen Konglomerates ein Wachsen der Kristallite nicht ein, weil die Grundbedingung des Kornwachstums, die direkte Berührung der Kristallite, nicht erfüllt ist.[1])

Die aus der Schmelze gebildeten Kristallite sind bei der Temperatur des Endes der Kristallisation übersättigt an den Beimengungen, welche die Zwischensubstanz bilden. Nehmen ihre Löslichkeiten mit sinkender Temperatur ab, so wächst die Übersättigung mit der Abkühlung.

Nachdem durch Kaltwalzen die Häute der Zwischensubstanz verlagert sind, tritt beim Erhitzen Korngrenzenverschiebung ein, da jetzt wirkliche Berührungen vorhanden sind.

An der Verschiebungsgrenze sind die Bedingungen für die Ausscheidung der Zwischensubstanz sehr viel günstiger als an anderen Stellen, da bei der Umgruppierung der Moleküle des Lösungsmittels den Molekülen des gelösten Stoffes Gelegenheit zur Ausscheidung geboten ist. Gelöste Gase werden während der Rekristallisation besonders reichlich entbunden.[2]) Daher muß es an der Verschiebungsgrenze früher oder später zur Bildung einer zusammenhängenden, wenn auch nur monomolekularen Schicht der Zwischensubstanz kommen. Während ihrer Entstehung, bei der kleinere Teile durch Überwachsungen bedeckt werden, nimmt die Verschiebungsgeschwindigkeit schnell ab, um schließlich nach Ausbildung der zusammenhängenden Haut auf Null zu sinken.

[1]) Für Zinn, Kupfer und Zink nachgewiesen von J. Czochralski (Moderne Metallkunde, S. 154—163, Berlin 1924), für Gold von W. Fraenkel, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 295.

[2]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 278.

Der Kristallitenteil, über den sich die Grenze verschob, hat also die betreffenden Beimengungen bis zu seiner Sättigung verloren, während die anderen Teile noch übersättigt sind. Wird nun die Temperatur erhöht, so wird der bis zur Sättigung an Zwischensubstanz verarmte Teil ungesättigt, die Schicht löst sich während der Temperatursteigerung schnell auf, und die Grenze verschiebt sich, bis es wieder zur Bildung der Schicht kommt. Dies wiederholt sich bei jeder Temperatursteigerung.

Die Lösung der die Verschiebung hindernden Schicht geht schnell vor sich, ihre Bildung aber darf man sich als einen Prozeß vorstellen, bei dem sich zu Beginn der Verschiebung bei geringer Übersättigung unzusammenhängende Teilchen bilden, welche überwachsen werden, wodurch die Verschiebung verzögert wird, und zwar um so mehr, je weiter sie fortschreitet, bis schließlich die Übersättigung in der Grenzschicht zur Bildung der zusammenhängenden Schicht führt.

Mit der Temperatur nimmt die Gesamtverschiebung zu, weil die Übersättigung der Kristallite an Zwischensubstanz abnimmt, und daher bei gleicher Ausscheidungsmenge das Volumen, über das sich die Korngrenze verschiebt, zunehmen muß.

Wird zum zweiten Male erhitzt, aber auf eine Temperatur, welche die zuvorige nicht erreicht, so bleiben die Kristallite gesättigt, die hindernde Zwischensubstanzschicht löst sich nicht auf, und daher tritt auch eine Korngrenzenverschiebung nicht ein.

Die Korngrenzenverschiebung nach einer Temperaturerhöhung kann auch zurückgeführt werden auf einen Zerfall der Zwischensubstanzhäute in kleine Kriställchen, wodurch sich wieder Berührungen der Kristallite herstellen. Wenn man diese Annahme macht, und nicht die der Auflösung der Haut, so können alle Kristallite bei allen Temperaturen bis zu der ihres Schmelzens als übersättigt an den die Zwischensubstanz bildenden Beimengungen angenommen werden, denn dann braucht man zur Entfernung der Häute zwischen den Kristalliten nicht ihre Auflösung, die nur in ungesättigten Kristalliten vor sich gehen kann, anzunehmen. Die Annahme des Zerfalls und der Schrumpfung der Häute in Kriställchen wird man nicht zurückweisen, wenn man sich der Schrumpfung der Zementitnadeln, umgeben von Ferrit, über 700° erinnert.

Das Umkristallisieren der dünnen Häutchen unter Schrumpfen, wodurch neue Berührungsstellen zwischen den Kristalliten entstehen, macht das sehr langsame Anwachsen des Kornes bei sehr langen Glühzeiten verständlich. Die isotherme Geschwindigkeit $a$

der Korngrenzenverschiebung nimmt mit der Zeit $z$ innerhalb der ersten Stunden auf einer gleichschenkligen Hyperbel oder einer nicht symmetrischen ab. Extrapoliert man die mittlere Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung aus ihrer Änderung in der ersten Stunde auf längere Zeiten, so sollte das Korn schon nach 10 Stunden sich nicht mehr merklich ändern. Es treten aber nach längeren Glühzeiten, mehreren Tagen, noch erhebliche Vergrößerungen des Kornes ein. Es müssen also bei langem Glühen noch Momente auftreten, welche die Kornvergrößerung begünstigen.

Zwei Hauptfaktoren sind für die Kornvergrößerung maßgebend:

1. die Orientierung beider Kristallite zueinander, welche die Richtung der Korngrenzenverschiebung bestimmt;

2. die Konzentration der Beimengungen in den einzelnen Körnern, welche den Betrag der Verschiebung bestimmt.

Diese Deutung macht verständlich: Das Einsetzen der Korngrenzenverschiebung während einer Temperatursteigerung, ihre Abnahme mit der Zeit und das starke Anwachsen des Kornes mit der Temperatur, bis zur Bildung polyeutektischer Schmelzen, welche die Berührung der Kristallite behindern, weil sie sich capillar um die Korngrenzen ziehen.

Das radikale Mittel zur Erzielung des Einkristalls ist die Entfernung der Beimengungen. Daß eine Abnahme der Beimengungen Kornvergrößerung bewirkt, ist häufig festgestellt worden. Aber um zum Einkristall zu gelangen, müßte die Konzentration der Beimengungen so weit verringert werden, daß die Kristallite bei allen in Frage kommenden Temperaturen ungesättigt werden.

## 7. Die zweite Rekristallisation

Bei einer zweiten Rekristallisation, die einer geringen Deformation nach der ersten Rekristallisation folgt, kann sich ein besonders großes Korn ausbilden.

Diese Erfahrung kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der ersten Rekristallisation die Kristallite den größten Teil ihrer die Zwischensubstanz bildenden Beimengungen verloren haben, und daß daher, nachdem durch eine geringe Deformation die Zwischensubstanzschichten der ersten Rekristallisation zerrissen sind, wodurch das Schrumpfen der Häutchen beim Erhitzen erleichtert wird und neue Berührungen der Körner entstehen, die Korngrenzen bei der zweiten viel größere Wege zurücklegen können als bei der ersten Rekristallisation, bevor es wieder zur Bildung einer diese Ver-

schiebung hemmenden Schicht kommt. Da ferner Rekristallisationskeime nach einer geringen Deformation nicht entstehen, so muß der stärkeren Korngrenzenverschiebung ein starkes Anwachsen der Körner entsprechen.

Bei Metallen, welche wie Zinn schon bei 20° rekristallisieren, ist es nicht nötig, das Stück nach der ersten Deformation nochmals zu erhitzen; bei ihnen genügt es, nach der ersten Deformation eine Zeit verstreichen zu lassen und dann die schwache Deformation vorzunehmen, damit bei darauffolgendem Erhitzen die starke Kornvergrößerung eintritt.[1]) Daß nach der ersten Deformation eine Rekristallisation folgen muß, damit die schwache Deformation nach dem Erhitzen zu starker Kornvergrößerung führt, ist von G. Masing[2]) betont worden.

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der ersten Rekristallisation des Al nimmt mit der Zeit schnell ab, bei der zweiten kann sie über längere Zeitintervalle unabhängig von der Zeit sein, sinkt aber häufig plötzlich auf einen kleineren Wert ab, der dann wieder eine Zeitlang sich unverändert erhält.[3])

Wenn durch Ausscheidung der Beimengungen, welche in den Kristalliten enthalten sind, die Korngrenzenverschiebung behindert wird, so muß mit abnehmender Menge dieser Beimengungen die Zeit der merklichen Korngrenzenverschiebung verlängert werden und die Korngröße zunehmen.

Bei langsamer Kristallisation der Schmelze gelangen erfahrungsgemäß weniger Beimengungen in die Kristallite als bei schneller. Dementsprechend ist zu erwarten, daß von zwei Stücken, die sich durch die Geschwindigkeit ihrer Kristallisation unterscheiden, die aber in gleicher Weise kalt bearbeitet und erhitzt sind, dasjenige ein kleineres Rekristallisationskorn zeigen wird, dessen Kristallisation sich schneller vollzog. Das trifft auch zu.[4])

Dasselbe gilt auch für zwei Plättchen, die aus zwei Stücken hergestellt werden, welche mit gleicher Geschwindigkeit kristallisierten, aber verschieden schnell nach beendeter Kristallisation abgekühlt wurden. Da das schnell gekühlte mehr Beimengungen enthält als das langsam gekühlte, so ist sein Rekristallisationskorn kleiner als das des schnell gekühlten.[4])

[1]) J. Czochralski, Int. Z. Metallographie 8 (1916), 1.
[2]) G. Masing, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemenskonzern **1** (1921), 99.
[3]) R. Karnop u. G. Sachs, Z. Physik **60** (1930), 475; G. Tammann u. K. L. Dreyer, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 69.
[4]) G. Tammann u. W. Crone, Z. anorg, u. allg. Chem. **187** (1930). 303.

Es weisen also auch diese Beobachtungen darauf hin, daß die Korngrenzenverschiebung durch Ausscheidung von Beimengungen, welche schließlich zusammenhängende Häute um die Kristallite bilden, behindert und gehemmt wird. Die Hauptstütze hierfür ist aber die Struktur der Rückstandshäute der Zwischensubstanz. Diese Struktur ist eine wabige, jedes Korn ist von einer Haut der Zwischensubstanz umgeben, wenn eine Kornvergrößerung nach einer hinreichenden Temperatursteigerung nicht eintritt. Das gilt für aus der Schmelze entstandenes Metall, aber auch für kaltbearbeitetes, dessen Temperatur über den Schmelzpunkt des Polyeutektikums der Zwischensubstanz gesteigert wurde. Dagegen haben die Rückstandshäutchen bearbeiteter Stücke die Fluidalstruktur, welche die Korngrenzenverschiebung nicht hindert. Allerdings kann man nicht daran denken, die Bildung von Häutchen beim Aufhören der Korngrenzenverschiebung mikroskopisch nachzuweisen, da zur Verhinderung dieser Verschiebung schon die Bildung dünnster unsichtbarer Häute genügt.

## 8. Die Schwankungen der Korngröße in rekristallisierten Metallen

Die Wahrscheinlichkeit eines Kornes von bestimmter Größe in Abhängigkeit von der Korngröße kann in folgender Weise festgestellt werden. Zeichnet man mittels eines Zeichenspiegels das Korn eines rekristallisierten Plättchens auf ein gleichmäßig dickes Papier ab, zerlegt dann das Papier an den gezeichneten Grenzen in Teile, welche proportional dem Querschnitt der Kristallite sind, und sortiert die Papierplättchen in 8 Gruppen von möglichst gleichem Querschnitt, so sind die Zahlen dieser Gruppen proportional den Wahrscheinlichkeiten ihres mittleren Querschnitts.

Wenn man die Zählungen in einem rekristallisierten Plättchen vornimmt, das so dünn ist, daß es nur eine Schicht von Kristalliten enthält, so hat man den Vorteil, die gefundenen Kristallitenzahlen einer Gruppe in Abhängigkeit von ihren Querschnitten direkt mit der theoretischen Kurve vergleichen zu können. Auf der Schliffebene eines dicken Stückes müßten noch Korrektionen angebracht werden, da die Schlifffläche nur einen Teil der Kristallite in ihrem größten Umfange schneidet.[1])

[1]) G. Tammannn u.W. Crone, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930,) 289; E. Scheil, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 259.

Die Schwankungen der Korngröße im rekristallisierten Metall werden einem anderen Gesetz folgen als die im Gußstück (S. 12). Denn die Gußstruktur entsteht durch das Anwachsen regellos verteilter Kristallisationszentren, die unabhängig voneinander sich vergrößern, während bei der Rekristallisation die Vergrößerung der Körner nicht unabhängig voneinander sich vollzieht, da für die Richtung ihrer Vergrößerung die gegenseitige Orientierung der Kristallite maßgebend ist. Bei einer solchen Art der Kornvergrößerung ist das MAXWELL'sche Verteilungsgesetz zu erwarten, welches auch auf die Geschwindigkeiten der aufeinandertreffenden Gasmoleküle sich bezieht.

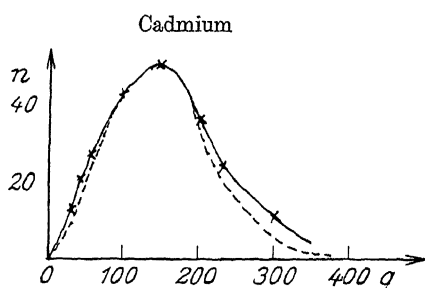



Abb. 166.
Schwankungen der Korngröße

Plättchen von 0,25 mm Dicke aus Al und Cd (Walzgrad 60%) wurden 2 Stunden lang dicht unter ihrem Schmelzpunkt erhitzt und nach dem Polieren geätzt. Für je 200 Kristallite wurde die Orientierung bestimmt, die sehr nahe der regellosen entsprach. Darauf wurden an denselben Plättchen die Kristallitengrößen in der zuvor beschriebenen Weise gezählt.

In Abb. 166 sind für Cadmium die Zahlen $n$ der Kristallite von 8 Gruppen in Abhängigkeit vom mittleren Querschnitt der Kristallite jeder Gruppe wiedergegeben; durch diese Punkte ist die voll ausgezogene Kurve gelegt.

Aus dem MAXWELL'schen Verteilungsgesetz:

$$w = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot q^2 \cdot e^{-q^2},$$

wo $w$ die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Kristallits mit dem Querschnitt $q$ bedeutet, kann man die Kornzahl in Abhängigkeit von ihrem Querschnitt berechnen, indem man die maximale Kornzahl gleich 0,81 der maximalen Wahrscheinlichkeit der MAXWELL'schen Verteilung setzt und die aus der Formel berechneten Wahrscheinlichkeiten mit $\frac{n_{\max}}{0,81}$ multipliziert. In dieser Weise ist die gestrichelte Kurve der Abb. 166 berechnet. Man sieht, daß sie sich der gefundenen gut anschließt.

Charakteristisch für die Schwankungen des rekristallisierten Kornes ist es, daß Körner, deren Querschnitte größer sind als die der wahrscheinlichsten Korngröße, häufiger vorkommen als Körner, deren Querschnitte kleiner sind als die der wahrscheinlichsten Korngröße. Hierin unterscheidet sich das Rekristallisationskorn von dem aus der Schmelze entstandenen, bei dem die Wahrscheinlichkeiten der Körner, welche um gleiche Beträge größer oder kleiner sind als die wahrscheinlichste Korngröße, gleich sind (Gauss-Verteilung).

## 9. Die Änderung der Korngröße während der Warmverformung

H. Hanemann[1]) hat gezeigt, daß beim Eisen und Kupfer bei unveränderter, hinreichend hoher Temperatur das Korn mit wachsendem Stauch-, Reck- oder Walzgrade bei sehr kleinen Verformungsgraden sich nicht ändert, beim Überschreiten eines noch geringen Verformungsgrades aber sprungweise außerordentlich anwächst und bei weiterwachsendem Verformungsgrade auf einer gleichseitigen Hyperbel schnell abnimmt. Abb. 167 gibt für Eisen die Korngröße in Abhängigkeit vom Reckgrade bei verschiedenen Temperaturen wieder. Nach der Verformung wurden die Proben 5—30 Minuten auf der Verformungstemperatur gehalten und dann abgekühlt. Bei 600° findet eine Vergrößerung des Kornes noch nicht statt, bei 750° wächst aber das Korn beim Reckgrade von 6% auf das 50fache seiner Größe an.

Ein grobes Korn verschlechtert die elastischen Eigenschaften des Werkstückes, daher bezeichnet Hanemann das Intervall der Deformationsgrade, in denen das Korn sehr stark anwächst, als das gefährliche. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich das gefährliche Intervall zu kleineren Reckgraden, worauf die Kurve der Abb. 167 deutet. Bei Eisen nimmt von 750—930° die maximale Korngröße im gefährlichen Deformationsintervall ab und wächst nach Überschreitung des Umwandlungspunktes des $\beta$- in das $\gamma$-Eisen schnell an. Beim Kupfer wächst die maximale Korngröße mit der Temperatur an und erreicht bei 900° beim Stauchgrad von 1,2% einen 10000fach größeren Wert als bei kleineren Stauchgraden und bei Stauchgraden über 20%.

[1]) H. Hanemann u. F. Lucke, Stahl u. Eisen **45** II (1925), 1121; H. Hanemann u. A. Schneider, Stahl u. Eisen **49** I (1929), 7; W. Tafel, Z. Metallk. **21** (1929), 265.

Zur Deutung des gefährlichen Deformationsintervalls, das für die Bearbeitung der Metalle von größter Bedeutung ist, kann folgendes gesagt werden:

Sehr kleine Deformationsgrade ändern die Lage der Zwischensubstanzschichten zwischen den Kristalliten nicht, und daher tritt auch eine Korngrenzenverschiebung nicht ein. Sowie aber die Schichten der Zwischensubstanz verschoben werden, wobei sie auch schrumpfen, tritt die wirkliche Berührung der Kristallite ein, und

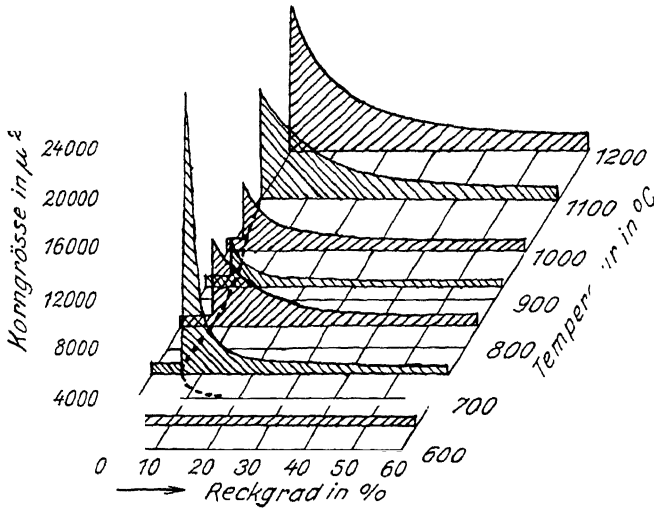



Abb. 167.
Rekristallisation bei Warmverformung von Weicheisen

das Korn kann sehr erheblich wachsen. Mit dem Deformationsgrade wächst aber auch die Zahl der Rekristallisationskeime, und daher nimmt mit wachsender Deformation die Kornzahl schnell zu, weil zwischen den wachsenden Körnern sich die Schichten der Zwischensubstanz bilden. Wenn auch mit wachsender Temperatur die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung zunimmt, so nimmt auch die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Zwischensubstanz schnell zu, wodurch es mit wachsender Temperatur nicht zu einer wesentlichen Kornvergrößerung kommt.

## 10. Die Kornvergrößerung in Gemengen von Kristallen und Schmelzen

Mit der Rekristallisation in Konglomeraten ist die Erscheinung, daß in einer gesättigten Lösung kleinere Kristalle zu einer zusammenhängenden Kristallmasse zusammenwachsen, nicht zu verwechseln.

Man hat diese Art der Umkristallisation darauf zurückzuführen gesucht, daß die Löslichkeit kleiner Kristalle größer ist als die größerer Kristalle. Man hat sich aber keine Rechenschaft darüber gegeben, ob diese Annahme zur Erklärung der Erscheinung hinreicht. Man hat weder geprüft, ob das Zusammenbacken einzelner Kristalle unter einer gesättigten Lösung auch bei wirklich konstanter Temperatur eintritt und in welchem Maße, noch hat man sich Rechenschaft zu geben gesucht, ob der Unterschied in der Löslichkeit von Kristallen verschiedener Größe hinreicht, um bei gegebenen Diffusionsverhältnissen jene Erscheinung zu erklären. Das Zusammenbacken von feuchten Kristallmassen, die Temperaturschwankungen ausgesetzt sind und gesättigte Lösung enthalten, kann sicher nur zu einem sehr kleinen Teil auf die Verschiedenheit der Löslichkeit bei verschiedener Korngröße zurückgeführt werden; denn man beobachtet, daß das Zusammenbacken um so schneller vor sich geht, je größer der absolute Temperaturkoeffizient der Löslichkeit $\frac{dc}{dt}$ ist, und je größer und zahlreicher die Temperaturschwankungen $\Delta t$ in dem Gemenge von Kristallen und gesättigter Lösung sind. Man darf die Geschwindigkeit $v$ des Zusammenwachsens lockerer Kristalle in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung durch die Beziehung $v = k \cdot n \cdot \Delta t \frac{dc}{dt}$ darstellen. Hier bedeutet $k$ einen mit der Natur des Systems veränderlichen Wert und $n$ die Zahl der Temperaturschwankungen in der Zeiteinheit.

Dadurch wird zum Ausdruck gebracht, daß die Erscheinung ausschließlich durch Temperaturschwankungen hervorgebracht wird. Wollte man noch ein von der Löslichkeitsdifferenz großer und kleiner Kristallkörner abhängiges Glied in seiner Wirkung auf $v$ studieren, so müßte vor allem $\Delta t$ zum Verschwinden gebracht werden.

Um den Einfluß von $\frac{dc}{dt}$ auf das Zusammenbacken zu erweisen, wurden drei gesättigte Lösungen mit recht verschiedenen $\frac{dc}{dt}$-Werten in Berührung mit ihren Bodenkörpern, die als lockere Pulver in das betreffende Lösungsmittel geschüttet wurden, in gut verschlossenen Flaschen den Schwankungen der Zimmertemperatur, die in 24 Stunden $7^0$ betrugen, ausgesetzt. Entsprechend der Reihenfolge der $\frac{dc}{dt}$-Werte, für Naphthalin in Alkohol 0,95, für Kalialaun in Wasser 0,14 und für Bleichlorid in Wasser 0,016, ergab sich,

daß die anfänglich lockeren Naphthalinkristalle schon nach 24 Stunden so weit miteinander verklebt waren, daß sich die Masse beim Schütteln der Flasche nicht mehr in einzelne Kristalle zerteilte. Dasselbe trat für die Alaunkristalle erst nach 4 × 24 Stunden und bei dem Bleichlorid selbst nach einem Monat noch nicht ein, obwohl sich an der Flaschenwand einige Bleichloridkrusten gebildet hatten.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei metallischen Schmelzen zu beobachten. Werden Legierungen mit zwei oder mehr Komponenten in Temperaturgebieten, in denen sie zum Teil geschmolzen sind, längere Zeit gehalten, so ist eine erhebliche Vergrößerung der primär gebildeten Kristalle zu beobachten.

## I. Erscheinungen, welche mit dem Beginn der Rekristallisation zusammenhängen

### 1. Die Temperatur, bei der ein das Metallpulver bewegender Rührer stehen bleibt[1])

Erhitzt man ein Metallpulver, in dem sich ein Rührer mit möglichst geringer Kraft dreht, so bleibt der Rührer bei einer bestimmten Temperatur stehen, weil ein Teil der Pulverteilchen zusammenbackt und dadurch der vom Rührer zu überwindende Widerstand sich vergrößert.

Der Grund der Erscheinung ist folgender. Zwei Kriställchen vereinigen sich sofort, wenn sich zwei kristallographisch gleiche Ebenen berühren. Durch die Reibung der von dünnsten Oxydhäuten bedeckten Metallkörner aneinander werden die Häute an einzelnen Stellen entfernt, wodurch eine direkte metallische Berührung eintritt. Da die Wahrscheinlichkeit der Entfernung des Oxydhäutchens bei gleichzeitiger Berührung zweier gleicher Kristallebenen eine sehr geringe ist, so braucht wohl die zweite Bedingung nicht erfüllt zu sein, sondern es können auch Berührungen der Kriställchen mit verschiedenen Ebenen zu ihrer Vereinigung führen. Dann aber muß sich eine neue anders orientierte Schicht zwischen den beiden Kriställchen bilden. Hierzu ist notwendig, daß die Zahl der Platzwechsel der Atome einen gewissen Wert erreicht. Daher ist das Stehenbleiben des Rührers ein Zeichen dafür, daß bei der betreffenden Temperatur die Zahl der Platzwechsel einen gewissen Betrag erreicht hat.

[1]) G. Tammann u. Q. Mansuri, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 126.

## 2. Die Temperatur, bei der der Winkel, unter dem zwei sich berührende Platten zu gleiten beginnen, zu wachsen beginnt[1])

Legt man zwei auf Hochglanz polierte Metallplatten aufeinander und neigt die untere gegen den Horizont, so beginnt bei einem bestimmten Winkel, von 4—8°, die obere Platte gegen die untere zu gleiten. Bei Temperatursteigerung ändert sich dieser Winkel anfangs nicht merklich, darauf wächst er bei einer Temperaturerhöhung von 10° um seinen ursprünglichen Wert an. Die Temperatur des Anwachsens des Gleitwinkels kann also recht scharf bestimmt werden. Der Grund für dieses Anwachsen des Gleitwinkels ist ein Rauhwerden der auf Hochglanz polierten Ebenen, und das Rauhwerden wird durch Schrumpfen dünnster Schüppchen, des Schleifstaubes, die durch das Polieren besonders in die Schleifrillen gedrückt werden, bedingt. Dieser Vorgang mag von einem Zusammenbacken mehrerer schrumpfender Teilchen begleitet werden.

## 3. Verschwinden des Hochglanzes von Polituren beim Erhitzen

Erhitzt man vorsichtig einen polierten Metallstreifen, so verliert er bei einer gewissen Temperatur seinen Glanz. Das Licht wird von der aufgerauhten Oberfläche viel zerstreuter zurückgeworfen als von der ursprünglich hochpolierten Ebene.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei der der Hochglanz der Politur verschwindet, wurden polierte Streifen von 15 cm Länge in einen elektrischen Ofen gebracht, der so gewickelt war, daß das gewünschte Temperaturgefälle leicht erzeugt werden konnte. Nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom bemerkte man, daß auf dem Kupferstreifen die Stellen, deren Temperatur höher als 250° gewesen war, blind geworden waren, während die Stellen tieferer Temperatur noch ihren ursprünglichen Hochglanz besaßen. Betrachtet man den Streifen im Mikroskop mit dem Vertikalilluminator, so sieht man auf den Stellen, die diffus reflektieren, bei 190facher Vergrößerung zahllose schwarze Pünktchen. Bei 350facher Vergrößerung lösen sich diese Pünktchen zu Nestern von vielen kleinen Hügelchen auf. Diese kleinen Hügelchen finden sich aber noch in abnehmender Anzahl bis zu den Stellen des Streifens, die auf 200 bis 210° erhitzt waren. Die mikroskopische Untersuchung ist also

[1]) G. Tammann u. W. Salge, Z. Metallk. 19 (1927), 187.

empfindlicher als die Beobachtung der diffusen Reflexion mit unbewaffnetem Auge.

Bei Eisen und Nickel beobachtete man das Auftreten diffuser Reflexion polierter Streifen von den Stellen an, die auf 300° und mehr erhitzt waren. Die das Mattwerden verursachenden Hügelchen konnten mikroskopisch bis zu den Stellen beobachtet werden, die bis auf 220—230° erhitzt waren.

### 4. Das Zusammenbacken von Metallstücken bei Temperaturen oberhalb der des Beginns der Korngrenzenverschiebung

Zwei Pb-Stäbe mit frischen Basalflächen können durch kräftigen Druck der Hände schon bei Zimmertemperatur so zusammengeschweißt werden, daß bei der Reißprobe das Stück nicht an der ursprünglichen Trennungsfläche, sondern an einer anderen Stelle reißt. Bei anderen Metallen ist zum Zusammenbacken eine erhöhte Temperatur notwendig, die für Cu und Au nach SPRING[1]) bei etwa 400° liegt.

An den Stellen des Zusammenbackens wächst ein Kristallit in den anderen, wodurch der Zusammenhang beider Stücke hergestellt wird.

Das Schmieröl zwischen Achse und Lager vermindert nicht nur die Reibung, sondern behindert auch das Ausfressen von Achse und Lager. Wenn diese sich heiß laufen, so tritt das Verkleben von Kristalliten der beiden sich reibenden Stücke ein, die verklebten Kristallite werden auseinandergerissen, und die im Relief stehende Bruchfläche verursacht weiteren Schaden. Besonders beim Reiben gleicher Metalle aufeinander tritt das Ausfressen leichter ein, als wenn zwei verschiedene Metalle, wie bei den Eisenbahnwagen, aufeinander reiben.

### 5. Das Ausscheiden von Beimengungen während der Rekristallisation

Die Rekristallisation besteht in einem Übergang der Atome aus einem Kristalliten in das anders orientierte Gitter eines anderen. Bei dieser Umgruppierung ist Fremdatomen Gelegenheit gegeben, sich aus dem Gitter auszuscheiden.

Aus übersättigten Mischkristallen scheidet sich der Überschuß des Gelösten während der Rekristallisation leichter aus, als wenn sie

[1]) W. SPRING, Z. phys. Chem. **15** (1894), 65.

nicht eintritt, das Stück also vor dem Erhitzen nicht deformiert worden war. Die Ausscheidungen lagern sich in der Nähe der Gleitebenen ab.[1])

Auch gelöste Gase haben die Möglichkeit, während der Rekristallisation zu entweichen. Zieht man weichen Cu-Draht von 2,5 auf 0,2 mm Durchmesser und erhitzt ihn bei langsam steigender Temperatur im Vakuum, so gibt er in gleichen Zeiten am meisten Gas zwischen 200 und 300° ab. Elektrolyteisen, von 6 mm auf 0,07 mm Dicke gewalzt, gibt in gleichen Zeiten im Vakuum zwischen 500 und 600° am meisten Gas ab. Die Geschwindigkeit der Gasabgabe ist also am größten bei den Temperaturen, bei denen das neue Korn sich bildet.[2])

## 6. Die Temperatur des merklichen Beginns der Rekristallisation

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung wird bestimmt durch die Zahl der Platzwechsel in der Gewichtseinheit eines Kristalls in der Zeiteinheit. Da die Platzwechselzahl exponential mit der Temperatur wächst, so mag es bedenklich erscheinen, von einer Temperatur des Beginns der Platzwechsel zu sprechen.

Die Dinge liegen hier ähnlich wie bei der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Medien. Auch hier wächst die Konstante der Geschwindigkeit, welche den Ablauf der Reaktion bei unveränderter Temperatur bestimmt, mit der Temperatur nach einer exponentiellen Funktion. Es läßt sich also auch hier nicht .eine Temperatur angeben, unterhalb der die Reaktion nicht mehr vor sich geht, obwohl bei tieferen Temperaturen in Jahrzehnten und Jahrtausenden ein Vorschreiten der Reaktion noch nicht merklich werden würde, während sie bei höheren Temperaturen schon in einer Minute praktisch abgelaufen sein kann.

Kennt man die exponentielle Funktion, welche die Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wiedergibt, so kann für eine vorgelegte Temperatur die Zeit berechnet werden, in der die Reaktion zur Hälfte abgelaufen ist. Da aber diese Funktion in relativ wenigen Fällen bekannt ist, so behilft man sich mit der Angabe, daß die Reaktion in einem gewissen Temperaturintervall mit merklicher Geschwindigkeit sich vollzieht.

Bei allen Erscheinungen, welche durch die Platzwechselzahl der Atome in Kristallen bestimmt werden, tritt eine besonders starke

---

[1]) W. Köster, Arch. Eisenhüttenwesen **3** (1928), 553 u. 649.

[2]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 278.

Temperaturabhängigkeit hervor. Dadurch wird die Angabe der Temperatur oder ihres Intervalls für den Beginn des Vorganges von praktischer Bedeutung. Im Zn ist bei 20° eine Verschiebung der Korngrenzen erst nach längerer Zeit merklich, bei 70° wird sie aber schon nach Minuten merklich. Die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien auf Cu–Au-Mischkristalle ändern sich bei 20° im Laufe von 15 Jahren nicht. Aber schon bei 100° verschieben sie sich in wenigen Stunden nach höheren Goldgehalten hin.

Die Konstante der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in flüssigen, homogenen Medien verdoppelt sich bei Temperaturerhöhungen um je 10°, für eine Temperaturerhöhung von 20° auf 100° wächst sie also auf das 256fache, während aus der Verschiebung der Einwirkungsgrenzen bei derselben Temperaturerhöhung sich ein Anwachsen der Platzwechselzahl auf mindestens das 100000fache ergibt.

Daher darf man von einer Temperatur oder einem Temperaturintervall des Beginns einer Erscheinung sprechen, die mit der Platzwechselzahl zusammenhängt, und zwar um so mehr, als diese Temperaturen der Beobachtung zugänglich sind, während die Bestimmung der Abhängigkeit der Platzwechselzahl selbst von der Temperatur eine Aufgabe der Zukunft ist.

Temperaturen des Beginns einiger Erscheinungen, die durch die Zahl der Platzwechsel bestimmt werden

| | Cu °C | Fe °C | Ni °C |
|---|---|---|---|
| 1. Temperatur der Zunahme des Gleitwinkels | 160 | 170 | 200 |
| 2. Das Auftreten von Hügelchen auf polierten Ebenen | 200 | 220 | 220 |
| 3. Temperatur, bei der ein das Metallpulver bewegender Rührer stehenbleibt[1] | 145 | 148 | — |
| 4. Temperatur des Beginns der Korngrenzenverschiebung | 200[2] | 350 | 530[3] |

Von diesen 4 Verfahren, welche die Temperaturen des Beginns des Platzwechsels der Atome im Gitter bestimmen, ist am empfindlichsten das Rührverfahren. Ihm folgt das der Bestimmung des Gleitwinkels. Etwas weniger empfindlich ist die mikroskopische Feststellung der Aufrauhung einer polierten Ebene. Am unempfind-

[1]) G. Tammann u. Q. Mansuri, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 126.
[2]) Z. Jeffries u. R. S. Archer, Chem. met. Eng. (1922), 343.
[3]) H. Schottky u. H. Jungbluth, Z. Metallk. **16** (1924), 17.

lichsten ist die Bestimmung der Korngrenzenverschiebung. Es mag das daran liegen, daß geringe Verschiebungen der Korngrenzen schwer festzustellen sind. In Preßstücken aus Metallpulvern, deren Oberflächen von oxydischen Häuten bedeckt sind, liegen die Temperaturen des Beginns merklicher Kornvergrößerung um 700—800° höher als die in kaltbearbeiteten Metallstücken.[1])

## K. Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung. Kristallitenerholung

Der Hauptgrund der Änderung der Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung ist in einer Änderung in den Atomen selbst zu suchen. Hierauf weisen die Änderungen von Eigenschaften hin, welche durch Änderung der Kristallitenorientierung nicht beeinflußt werden können. Bei Temperaturerhöhungen kehren die ursprünglichen Eigenschaften wieder und zwar in der Weise, daß nach jeder Temperaturerhöhung ein Bruchteil der Eigenschaft wiederkehrt, um so schneller, je höher die betreffende Temperatur ist; dann aber bleibt die Erholung stecken, um erst bei einer weiteren Temperatursteigerung wieder in Gang zu kommen.

1. Der Energieinhalt eines Metallstückes wird durch seine Verformung erhöht; beim Erhitzen wird die in dem Metall als potentielle Energie steckengebliebene Arbeit als Wärme entwickelt. Wenn, wie beim Cu, Ag und Au, die Erholung aller Eigenschaften in demselben Temperaturintervall sich vollzieht, so stimmt die Temperatur der maximalen Erholungsgeschwindigkeit mit der der maximalen Wärmeentwicklung überein.

2. Beim Gleiten auf den Gleitebenen der Kristallite wächst die Reibung mit dem Gleitwege auf den Gleitebenen an, was ebenfalls auf eine Änderung in den Atomen, welche die beiden gegeneinander gleitenden Netzebenen besetzen, hinweist. Diese Änderung vollzieht sich unter Energieaufnahme, die bei Temperatursteigerung sich als Wärme entwickelt. Der Vorgang des Gleitens auf Gleitebenen der Kristalle unterscheidet sich von dem des Gleitens zweier Platten aufeinander sehr wesentlich (vgl. 3.).

3. Beim Gleiten auf den Gleitebenen wachsen infolge der Veränderungen, die in den Atomen vor sich gehen, die Abstände der sich gegeneinander verschiebenden Gleitebenen um sehr geringe Beträge

---

[1]) F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 277.

an. Andererseits sind noch zahlreiche Netzebenen parallel den Gleitebenen vorhanden, auf denen Gleitungen nicht stattgefunden haben und deren Abstände die normalen sind. Da in deformierten Kristalliten die Abstände der Netzebenen nicht ganz gleich sind, so sind auch die Röntgeninterferenzen nicht scharf, sondern verbreitert. Bei aufeinanderfolgenden Temperatursteigerungen werden sie successive schärfer, bis die Kristallitenerholung beendet ist.

4. Der elektrische Widerstand wächst beim Drahtziehen um einige Prozent an, beim Wolfram ist diese Zunahme besonders groß, etwa 15%.

5. Schließlich ändern sich eine Reihe von chemischen Eigenschaften bei der Formänderung:

a) Das galvanische Potential eines Metalles wird durch Schmirgeln ein wenig erhöht.

b) Die Farbe gewisser Gold-Silber-Kupferlegierungen wird durch Walzen deutlich gelber.

c) Durch Kaltbearbeitung werden die Einwirkungsgrenzen zu höheren Gehalten der edleren Komponente verschoben.

d) Polonium wird von hartem Silber und Eisen schneller gefällt als von weichem Silber und Eisen.

e) Quecksilber benetzt Silber und Kupfer im harten Zustande viel schneller als im weichen Zustande.

f) Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Reihe von Metallen in Säuren im harten Zustand ist erheblich größer als im weichen Zustande.

g) Die Lösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes im harten Palladium ist viel kleiner als in weichem Pd.

h) Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen gehen mit größerer Geschwindigkeit im deformierten als im nicht deformierten Zustande vor sich, und die Ausscheidungen häufen sich besonders an den Gleitlinien an. Hierdurch treten die LÜDERS'schen Linien nach dem Ätzen mit dem FRY'schen Ätzmittel an den deformierten Stellen hervor.[1])

Bei Steigerung der Temperatur verschwinden die aufgezählten Änderungen der Eigenschaften; dabei verhalten sich die Metalle, je nach der engeren Gruppe des periodischen Systems, zu der sie gehören, verschieden.

[1]) W. KÖSTER, Arch. Eisenhüttenwesen **3** (1928), 553 u. 649.

## 1. Die Verfahren zur Verfolgung der Erholung

Steigert man die Temperatur möglichst schnell auf bestimmte unveränderliche Werte und verfolgt die Änderung der Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zeit, so vollzieht sich anfangs die Änderung schnell, erreicht aber bald einen Endwert. In Abb. 168 sind die Änderungen $\Delta E$ einer Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben, wenn die Temperatur des ,,harten" Stückes successive von $t_1$ auf $t_2$, auf $t_3$ und auf $t_4$ erhöht wird, nachdem bei jeder Temperatur der Endwert der Änderung $\Delta E$ erreicht ist.

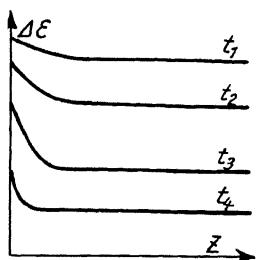



Abb. 168.
Eigenschaftsisothermen

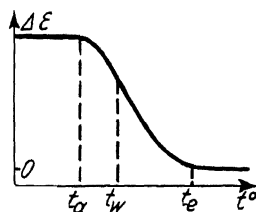



Abb. 169.
Eigenschaftsänderung mit der Temperatur

Weiß man, nach welcher Zeit der Endwert erreicht ist — bei erhöhter Temperatur wird er schneller erreicht —, so kann man auch in der Weise verfahren, daß man nach jedem Erhitzen das zu untersuchende Stück abkühlt und die Änderung der Eigenschaft $\Delta E$ bei derselben Temperatur, etwa bei 20°, bestimmt. Trägt man diese Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man eine Kurve von der Form der Abb. 169, die durch einen Wendepunkt bei der Temperatur $t_w$ ausgezeichnet ist. Die Temperatur dieses Wendepunktes kann häufig sicherer bestimmt werden als die Temperaturen $t_a$ des Beginns und $t_e$ des Endes der Erholung, welche das Erholungsintervall begrenzen. Die Temperatur des Wendepunktes ist die, bei der $\frac{d\Delta E}{dt}$ ein Maximum hat.

Diese Änderung von $\Delta E$ im Temperaturintervall der Erholung gilt für die Härte, die Zugfestigkeit, den elektrischen Widerstand und eine Reihe der chemischen Eigenschaften. Für die Entwicklung der bei der Verformung als potentielle Energie im Metall steckengebliebenen Arbeit als Wärme gilt eine Kurve anderen Typus. Verlötet man zwei gleiche Drähte $a$ und $a$ mit dem Stück eines Drahtes $b$, der gegen $a$ eine hinreichende Thermokraft hat, umgibt die Löt-

stelle $c$ mit dem „harten“, die Lötstelle $d$ mit dem „weichen“ Metall und erhitzt beide gleichmäßig, so beobachtet man am empfindlichen Galvanometer keinen Ausschlag, solange die Temperaturen beider Lötstellen dieselben sind. Entwickelt aber das „harte“ Metall Wärme, so werden die Temperaturen der Lötstellen verschieden, und man beobachtet Ausschläge. Stellt man diese in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so findet man die Kurve der Abb. 170, welche bei der Temperatur $t_m$ ein ausgesprochenes Maximum hat. Die Temperatur $t_m$ der maximalen Wärmeentwicklung stimmt beim Cu und Ag mit der Temperatur $t_w$ des Wendepunktes oder der des Maximums von $\frac{d\Delta E}{dt}$ überein.

Eine genaue Festlegung der Kurve $\Delta E = f(t)$ (Abb. 169) ist recht zeitraubend. Bei der Verfolgung der Erholung des elektrischen Widerstandes kann man sich folgenden Verfahrens bedienen: Es werden die Widerstände eines „harten“ und eines „weichen“ Drahtes gleicher Länge miteinander verglichen. Der Quotient $\frac{w_{\text{hart}}}{w_{\text{weich}}}$ nimmt mit wachsender Temperatursteigerung auf der Erholungskurve der Abb. 169 ab, wenn die Widerstände des harten und des weichen Drahtes unter- und oberhalb des Erholungsintervalles sich in derselben Weise ändern. Beim Cu, Ag und Au trifft das zu, beim Fe und Ni aber nicht.

Abb. 170. Wärmeentwicklung bei Temperaturerhöhung

Die Lage des Erholungsintervalles hängt bei demselben Metall ab:

1. vom Verformungsgrade und der Art der Verformung,
2. von im Metall gelösten Beimengungen.

Mit wachsendem Verformungsgrade sinkt das Temperaturintervall der Erholung und mit ihm $t_w$ zu tieferen Temperaturen. Schon geringe Beimengungen fremder Metalle im Grundmetall können das Erholungsintervall zu erheblich höheren Temperaturen hin verschieben.

Nicht alle Eigenschaften brauchen in demselben Temperaturintervall ihre ursprünglichen Werte anzunehmen. Beim Cu und Ag kehren allerdings sowohl die Härte und Zugfestigkeit, als auch das elektrische Leitvermögen und auch chemische Eigenschaften in demselben Temperaturintervall zurück, in dem sich auch die durch Verformung erhöhte potentielle Energie als Wärme entwickelt. Aber beim Fe liegt das Erholungsintervall für den elektrischen Widerstand

bei erheblich tieferen Temperaturen als das der Abnahme der Härte, der Zugfestigkeit und des Anwachsens der Dehnung beim Recken, also des eigentlichen Weichwerdens. In diesem Intervall entwickelt sich auch erst eine merkliche Wärme.

Bei hinreichender Temperaturerhöhung kann die Erholung sehr schnell vor sich gehen, sie eilt der Änderung der Fluidalstruktur des harten Drahtes voraus. Glüht man Drähte während sehr kurzen Zeiten, indem man einen elektrischen Strom durch sie schickt, und bestimmt bei Unterbrechung des Stromes ihre Verlängerung, so kann man aus ihr die Höchsttemperatur ableiten, welche der Glühstoß erzeugte.[1] Die Untersuchung dieser Drähte ergab, daß beim Kupfer nach einer Glühdauer von 2,5 Sekunden und einer Höchsttemperatur von 300° die Struktur des harten Drahtes sich noch nicht verändert hatte, obwohl die Zugfestigkeit erheblich abgenommen und das elektrische Leitvermögen zugenommen hatte. Beim Aluminium nahm nach einer Glühdauer von 0,8 Sekunden und der Höchsttemperatur von 300° die Zugfestigkeit bedeutend ab, während die Struktur sich noch nicht verändert hatte. Nach einer Glühdauer von 0,4 Sekunden bei der Höchsttemperatur von 500° hatte sich die Struktur noch nicht verändert, nach 0,6 Sekunden waren einige Kristallite in der Faserstruktur entstanden, die Zugfestigkeit hatte in beiden Fällen um 55% abgenommen, und das elektrische Leitvermögen war um 1,7% gewachsen. Bei kurzen Glühdauern geht also die Kristallitenerholung der Bildung des neuen Korns sehr deutlich voraus.

## 2. Zur Deutung der Erholung von der Kaltbearbeitung

Der Elementarvorgang, welcher die Änderung in den Atomen hervorruft, die ihrerseits die Änderung des von der Struktur unabhängigen Teils der Eigenschaften nach sich zieht, ist der Gleitvorgang. Mit dem Gleitwege wächst die Reibung auf den Gleitebenen infolge der Veränderung der Atome auf den beiden gegeneinander sich bewegenden Netzebenen, vielleicht auch der Atome auf benachbarten Netzebenen, wenn auch in geringem Maße. Da die Gleitwege in demselben und erst recht in verschiedenen Kristalliten verschieden lang sind, so wird auch die Veränderung in den die beiden gegeneinander gleitenden Netzebenen besetzenden Atomen sehr verschieden sein und mit wachsendem Verformungsgrade wachsen.

[1] H. Bohner, Z. Metallk. **20** (1928), 132.

Die Zahl der Atome gleicher Veränderungsgrade wird sich in Abhängigkeit von der Temperatur auf der Kurve *dmb*, in Abhängigkeit vom Veränderungsgrade auf einer Wahrscheinlichkeitskurve von der Form *ame* in Abb. 171 ändern. Die Zahl der Atome eines mittleren Veränderungsgrades hat den Höchstwert, kleiner sind die Atomzahlen großer und kleiner Veränderungsgrade. Mit dem Veränderungsgrade wächst die in den Atomen als potentielle Energie steckengebliebene äußere Arbeit der Verformung. Die potentielle Energie der Atome gleichen Veränderungsgrades wird erst abgegeben, wenn eine bestimmte Temperatur erreicht ist, und zwar von den Atomen größeren Veränderungsgrades bei tieferen Temperaturen als von den kleineren Veränderungsgrades.

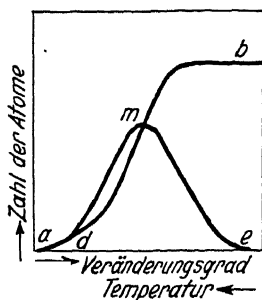



Abb. 171.
Veränderungsgrad der Atome

Die Wärmeentwicklung ist proportional dem Produkt aus der Zahl der Atome eines bestimmten Veränderungsgrades und dem Überschuß an potentieller Energie des einzelnen Atoms, welcher proportional dem Veränderungsgrade ist. Dieses Produkt wird sich mit der Temperatur auf einer der Kurve *ame* ähnlichen ändern, dasselbe gilt erfahrungsgemäß auch für die Wärmeentwicklung bei gleichmäßiger Temperatursteigerung.

Mit wachsendem Verformungsgrade wird sich die Kurve *ame* zu höheren Veränderungsgraden verschieben, der Beginn der Wärmeentwicklung und ihr Maximum also zu tieferen Temperaturen.

Dem Maximum der Wärmeentwicklung wird ein Maximum der Erholung der verschiedenen Eigenschaften, die durch denselben Vorgang im Atom verändert werden, also ein Maximum von $\frac{d\Delta E}{dt}$, entsprechen. Die Kurve $\Delta E = f(t)$ wird also bei der Temperatur $t_m$ einen Wendepunkt haben. Das trifft auch beim Cu, Ag und Au zu, wenn man die Wiederkehr der ursprünglichen Eigenschaften und die Wärmeentwicklung für gleiche Verformungsgrade miteinander vergleicht. Beim Fe erholt sich der elektrische Widerstand und die Thermokraft im Temperaturintervall von 100—300°, die Härte, Zugfestigkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren aber im Intervall von 200—570°. Dementsprechend sind zwei verschiedene Veränderungsvorgänge in den Fe-Atomen anzunehmen.

In binären Mischkristallen scheinen die Eigenschaften in zwei Temperaturintervallen sich zu erholen, welche wohl den beiden in ihnen vorhandenen Atomarten zuzuschreiben sind, die aber gegen die der Komponenten verschoben sind.

Die potentielle Energie, welche bei der Kaltbearbeitung in den Atomen steckenbleibt, ist sehr groß, wenn nur die Atome des gegeneinander gleitenden Netzebenenpaares von der Veränderung betroffen werden. Wenn in 1 cm³ eines Kristalls sich 1000 Gleitschichten bilden, und der Abstand der Würfelnetzebenen voneinander $5 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt, so würde nur der Bruchteil: $^2/_5 \cdot 10^{-5}$ der in 1 cm³ vorhandenen Atome von der Veränderung betroffen werden. Entspricht der Erhöhung der potentiellen Energie durch das Gleiten auf 10000 Gleitebenen um je 0,1 cm der Betrag von 1 cal, so würden $^5/_2 \cdot 10^4$ cal gebunden werden, wenn alle Atome in 1 cm³ in derselben Weise verändert würden, wie die auf den gegeneinander gleitenden Netzebenen. Für 1 Grammatom ergibt sich ein Wert von $8 \cdot 10^4$ cal, ein Wert von der Größenordnung großer chemischer Bildungswärmen.

## 3. Die Erholung der Härte bei verschiedenen Walzgraden

Die Änderung der Härte von Kupfer bei verschiedenen Walzgraden in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur ist in Abb. 172 wiedergegeben.[1]) Mit wachsendem Walzgrade nimmt die Härteabnahme zu, und die Temperatur des Wendepunktes, $t_w$, verschiebt sich von 390° bei 3% Walzgrad bis 90° bei 93% Walzgrad.

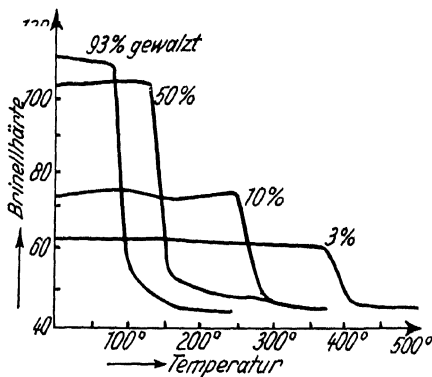



Abb. 172.
Cu (Elektrolyt) nach W. Köster
Härteänderung beim Erhitzen

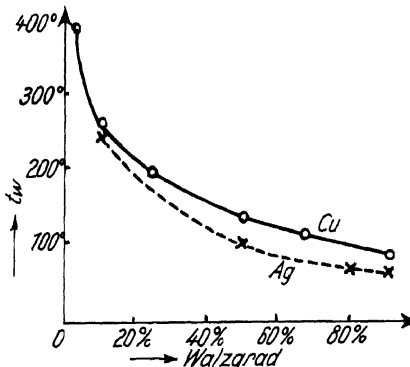



Abb. 173.
Verschiebung der Enthärtungstemperatur mit dem Walzgrad

[1]) W. Köster, Z. Metallk. 20 (1928), 189.

Beim Silber findet man eine ganz ähnliche Abnahme der Härte bei steigender Temperatur. Auch hier verschiebt sich $t_w$ von 250° bei einem Walzgrad von 10% bis 65° bei 90% Walzgrad.

Die Temperaturen der Wendepunkte $t_w$ fallen beim Kupfer und Silber mit steigendem Walzgrade zuerst schnell, dann langsamer, wie Abb. 173 zeigt.

Beim Eisen ist der Einfluß des Walzgrades auf die Temperatur $t_w$ erheblich geringer. Sie ändert sich von 575° bei einem Walzgrade von 60% bis 530° bei einem Walzgrade von 96%.

## 4. Die Erholung des elektrischen Widerstandes und die Wärmeentwicklung im Cu, Ag, Au, sowie Fe und Pt

Der elektrische Widerstand harter Drähte nimmt mit wachsender Temperatur ab, und zwar beginnt die Abnahme bei hohen Ziehgraden bei tieferer Temperatur als bei tiefen Ziehgraden. Abb. 174 gibt diese Änderung für Kupfer wieder.

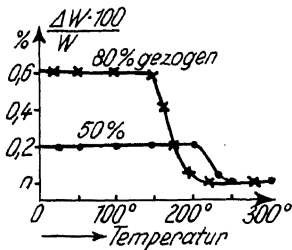



Abb. 174. Widerstandsänderung von Cu-Draht

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, daß für die Abnahme der Härte und des Widerstandes ungefähr dieselben Temperaturen des Beginns $t_a$ und des Endes $t_e$ der Erholung gelten, und daß auch die Temperaturen des Wendepunktes $t_w$ für die Härte- und Widerstandsabnahme übereinstimmen.

| Metall | Walzgrad % | Widerstand | | | Härte | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $t_a^0$ | $t_w^0$ | $t_e^0$ | $t_a^0$ | $t_w^0$ | $t_e^0$ |
| Cu | 93 | 100 | 150 | 180 | 80 | 150 | 200 |
| | 50 | — | — | — | 200 | 260 | 300 |
| Ag (chemisch rein) | 98 | 50 | 65 | 80 | 50 | 65 | 85 |
| | 50 | 80 | 115 | 130 | 70 | 100 | 130 |
| Au (chemisch rein) | 98 | 100 | 115 | 130 | — | — | — |
| | 50 | 150 | 160 | 180 | 130 | 165 | 180 |

In diesen Temperaturintervallen entwickelt sich auch die bei der Kaltbearbeitung erhöhte potentielle Energie des Kupfers und Silbers als Wärme. In Abhängigkeit vom Torsionsgrade ändert sich die Temperatur der maximalen Wärmeentwicklung $t_m$ beim Kupfer von 230—160° und beim Silber von 230—200°.[1]

[1] S. Satô, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **20** (1931), 157.

Beim Elektrolyteisen nimmt aber der elektrische Widerstand in einem weiten Temperaturintervall zwischen 50° und 550° ab, $t_w$ liegt bei 300°, während für die Härteabnahme $t_w$ bei 550° liegt. Erst bei dieser Temperatur entwickelt sich auch die potentielle Energie des harten Eisens als Wärme.

Auch beim Platin nimmt der Widerstand bei einer viel tieferen Temperatur ab als die Härte. Für den Widerstand ist $t_w = 220°$, für die Härte $t_w = 950°$.

Bei diesen beiden Metallen sind also die Vorgänge, welche die Abnahme des Widerstandes und der Härte bedingen, voneinander unabhängig.

## 5. Die Änderung der Thermokraft bei der Erholung

Zwischen einem harten und einem weichen Draht desselben Metalls besteht eine Thermokraft von der Größenordnung $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Grad. Die Elektronen fließen an der heißen Lötstelle vom harten zum weichen Metall bei Ag, Cu, Mg und Ni, umgekehrt bei Fe.

Abb. 175.
Änderung der Thermokraft mit der Temperatur

Verbindet man einen harten und einen weichen Draht aus demselben Metall miteinander und bringt die eine Lötstelle in einen Röhrenofen, so beobachtet man bei Temperatursteigerung zuerst einen linearen Anstieg der Thermokraft mit der Temperatur, *ab* (Abb. 175). Darauf nimmt die Thermokraft auf dem stark gekrümmten Kurvenstück *bc* zu, und schließlich wird sie auf einem weiteren Stück *cd* von der Temperatur unabhängig. Die Änderung der Thermokraft auf dem Kurvenstück *bc* wird verursacht durch den Übergang des harten Drahtes in den weichen Zustand, der sich im Temperaturintervall der Punkte *bc* vollzieht. Wächst die Temperatur über die des Punktes *c*, so verschiebt sich die Berührungsstelle zwischen hart und weich im Röhrenofen nach den Stellen hin, an denen die Temperatur des Punktes *c* herrscht. Das Kurvenstück *cd* bezieht

sich also auf eine und dieselbe Temperatur. Auf dem Kurvenstück $ab$ ändert sich die Thermokraft in reversibler Weise beim Steigen oder Fallen der Temperatur. Auf den anderen Kurvenstücken ist das nicht mehr der Fall. Die Kurve $\frac{dE}{dT}$ ist die Differentialkurve der Linie $abcd$, sie gibt die Änderung der Thermokraft mit der Erhitzungstemperatur wieder. Ihre Differentialkurve $\frac{d^2E}{dT^2}$ zeigt, bei welcher Temperatur der Einfluß des Erhitzens am größten ist.

Die Thermokraft zwischen dem harten und weichen Draht in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$, sowie die des Beginns und des Endes der Erholung sind in folgender Tabelle für einige Metalle angegeben.

| | $10^{-6}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$ | Temperatur des Beginns der Erholung | Temperatur des Endes der Erholung |
|---|---|---|---|
| Ag (chem. rein) 90% Ziehgrad . | + 0,23 | 95° | 125° |
| Cu (Elektrolyt) 95% Ziehgrad . | + 0,09 | 155° | 250° |
| Mg (käufliches Band) . . . . . | + 0,14 | 110° | 170° |
| Fe (Elektrolyt) 98,4% Ziehgrad . | − 0,42 | 70° | › 300° |
| Ni (technisch) 95% Ziehgrad . . | + 0,95 | 155° | › 350° |

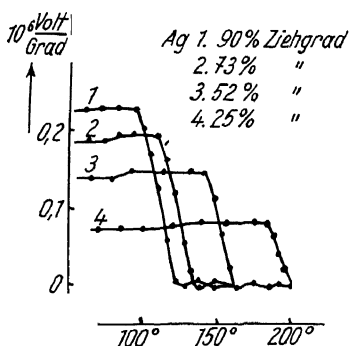



Abb. 176. Einfluß des Ziehgrades auf die Thermokraft

Das Erholungsintervall erstreckt sich beim Ag, Cu und Mg über etwa 30—80°, bei Fe und Ni über 200°. Die Erholungsintervalle stimmen mit denen des elektrischen Widerstandes überein.

Den Einfluß des Ziehgrades auf $\frac{dE}{dT}$ beim Ag ersieht man aus Abb. 176. Mit wachsendem Ziehgrad sinken die Temperaturen des Beginns der Erholung.

## 6. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit bei der Kristallitenerholung

Erhitzt man Walzplättchen gleichen Walzgrades auf verschiedene Temperaturen je 1 Stunde lang, so ist in ihnen die Erholung bis zu

dem für die betreffende Temperatur möglichen Grade vorgeschritten. Eine Reihe solcher Plättchen gleicher Größe wurden in einer Säurelösung aufgelöst, deren Menge etwa 40mal so groß war als die zur Lösung notwendige. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde gemessen. Die Lösung erfolgte also bei fast unveränderter Säurekonzentration. Die Auflösungsgeschwindigkeit $\frac{dv}{dz}$ sollte sich also mit der Zeit nicht ändern, sofern sie nicht durch das Auftauchen von Lokalelementen, edlerer Beimengungen aus dem Innern der Plättchen, beschleunigt wurde.

Abb. 177.
Aluminium 2,6n-HCl,
Walzgrad 63 %
× Härte
o Auflösungsgeschw.

Das Al war so rein, daß es in 2,6 n-HCl nur sehr langsam und daher etwas unregelmäßig $H_2$ entwickelte. In Abb. 177 sind die nach 20 Stunden entwickelten $cm^3$ $H_2$ in Abhängigkeit von den Erhitzungstemperaturen der Al-Plättchen aufgetragen.

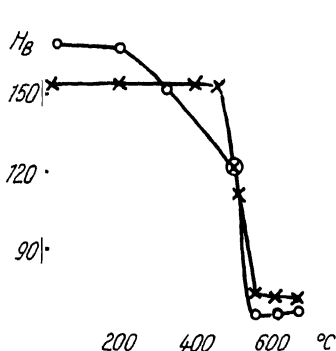



Abb. 178.
Elektrolyteisen 3n-$H_2SO_4$,
Walzgrad 70 %
× Härte
o Auflösungsgeschw.

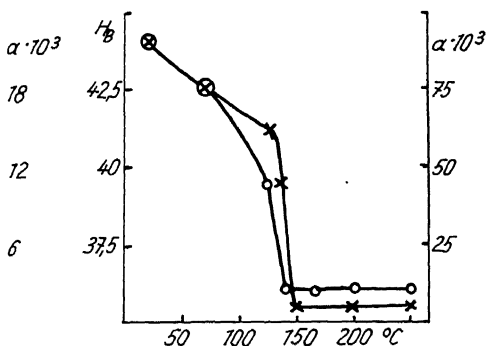



Abb. 179.
Zink (G. E.) 0,65n-HCl,
Walzgrad 76,3 %
× Härte
o Auflösungsgeschw.

Beim Fe wachsen die entwickelten $H_2$-Volumen linear mit der Zeit, beim Zn wird die Auflösung durch Entstehung von Lokalelementen etwas beschleunigt. Für beide wurden die Werte der anfänglichen Lösungsgeschwindigkeiten $\frac{dv}{dz} \frac{\text{cm}^3}{\text{Min.}} = a$ in Ab-

hängigkeit von den Erhitzungstemperaturen dargestellt (Abb. 178 u. 179).

Von denselben Walzplättchen gleicher Wärmebehandlung wurden die Brinellhärten $H_B$ durch Kugeleindrücke bestimmt. Die Abnahme der Härte geht parallel der der Auflösungsgeschwindigkeit, nur beim Fe treten Abweichungen von dieser Parallelität auf, die auch früher[1]) gefunden wurden.

Durch die Veränderung der Atome auf den Gleitebenen wird ihre Tendenz in Lösung zu gehen erhöht. Es mag auch der Umstand, daß durch Veränderung des Lösungspotentials an den Gleitebenen sich Lokalelemente sehr kleiner Spannungsdifferenzen bilden, die Lösungsgeschwindigkeit etwas erhöhen.

Abb. 180.
Künstliche Brandzone am Meteoreisen von Mt. Joy. 68fache Vergrößerung

Beim Meteoreisen, großen Mischkristallen mit etwa 5% Ni, entstehen nach einer Formveränderung beim Einwirken von Salpetersäurelösung tiefe Ätzrillen, die NEUMANN'schen Linien, und zwar werden die Zwillingslamellen, die sich beim Gleiten auf den Ebenen des Ikositetraeders bilden, schneller gelöst. Nach dem Erhitzen auf 800° treten diese Ätzrillen nicht mehr auf.[2]) Beim Ätzen des Anschliffes eines Meteoreisens reichen die NEUMANN'schen Linien nie bis zum Rande, sondern hören 1—5 mm von demselben auf, weil die äußeren Schichten, die Brandzone, beim Fall durch die Luft recht hoch erhitzt wurden. Eine künstlich hergestellte Brandzone, an der die schwarzen NEUMANN'schen Linien auskeilen, gibt Abb. 180 wieder.

[1]) P. GOERENS, Ferrum 10 (1913), 265; A. POMP u. S. WEICHERT, Mitt. K. W. I. Eisenforschung 10 (1928), 301.

[2]) G. TAMMANN u. F. BERWERTH, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 145.

## 7. Die Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilber auf Ag und Cu bei ihrem Übergang aus dem harten in den weichen Zustand [1])

### 1. Silber

Erhitzt man harte, unpolierte Silberplättchen je eine halbe Stunde auf verschiedene Temperaturen und bestimmt bei 20⁰ die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertröpfchen auf ihnen, so nimmt diese zwischen 200 und 230⁰ besonders schnell ab, um nach dem Erhitzen auf 260⁰ einen unveränderlichen Wert zu erreichen. Ganz ähnlich wie die Ausbreitungsgeschwindigkeiten ändern sich auch die Brinellhärten bei 18⁰ mit den Erhitzungstemperaturen. In Abb. 181 bezeichnen die Kreuze die Ausbreitungsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Erhitzungstemperaturen in mm/Min. und die Kreise die entsprechenden Brinellhärten in kg/mm$^2$.[2])

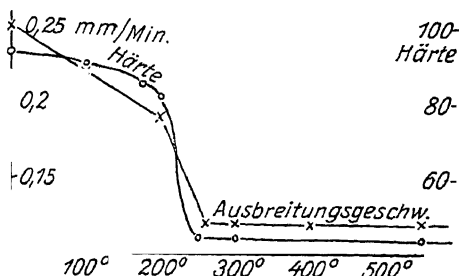



Abb. 181

Das neue Korn entsteht erst bei Temperaturen über 212⁰. Es kann also die verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Quecksilbertropfens auf harten und auf weichen Silberplättchen nicht auf die verschiedene Kristallitenorientierung in hartem und weichem Silber zurückgeführt werden.

Mit der Wiederkehr der ursprünglichen elastischen Eigenschaften sinkt die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Hofes eines Quecksilbertropfens ab. Und dasselbe gilt entsprechend für die die Hofausbreitung bewirkenden Randkräfte zwischen Silber und Quecksilber.

### 2. Kupfer

Die für Walzkupfer vom Walzgrad 93⁰/₀ und 67⁰/₀ bestimmten Brinellhärten[3]) nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen sind in Abb. 182 durch Kreise kenntlich gemacht. Die Kreuze

---

[1]) G. Tammann u. F. Arntz, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 56.

[2]) R. Glocker, E. Kaupp u. H. Widmann, Z. Metallk. **17** (1925), 354.

[3]) W. Köster, Z. Metallk. **20** (1928), 189.

geben die Ausbreitungsgeschwindigkeiten an. Auch beim Kupfer sinkt die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit der Temperatur, auf welche das Kupfer zuvor erhitzt wurde, ganz ähnlich wie die Härte ab.

Die erheblich kleinere Ausbreitungsgeschwindigkeit des Quecksilbertropfens auf weichem Kupfer kann nicht auf eine verschiedene Kristallitenorientierung beim weichen Kupfer zurückgeführt werden. Denn auf einem Kupferplättchen mit dem Walzgrad von 87% tritt eine Veränderung der Struktur erst zwischen 450° und 500° auf.[1])

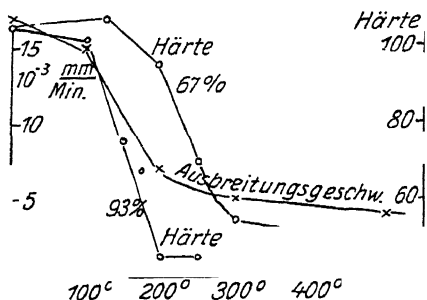



Abb. 182

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Quecksilbertropfens auf verschiedenen Ebenen eines Kupfereinkristalls ist unter verdünnten Säuren fast dieselbe und ändert sich auch mit verschiedener Vorbehandlung der betreffenden Kristallebenen nicht.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur nimmt also beim Ag und Cu in demselben Temperaturintervall ab, in dem auch die Härte und der elektrische Widerstand abnehmen.

## 8. Die Verbreiterung der Röntgeninterferenzen bei der Kaltbearbeitung

Durch die Kaltbearbeitung werden die scharfen Interferenzen eines Metallstückes im weichen Zustande verbreitert, und beim Erhitzen werden sie wieder scharf.

Am deutlichsten ist diese Verbreiterung an zwei dicht nebeneinander liegenden scharfen Interferenzstreifen zu erkennen, beim Walzen oder Drahtziehen verbreitern sich beide Streifen, so daß sie zu einem zusammenfließen. Durchläuft die Temperatur der hart gewordenen Stücke das Intervall der Erholung, so tritt mit wachsender Temperatur eine Aufspaltung des verwaschenen Streifens in zwei scharfe ein.

[1]) G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Metallk. 18 (1926), 176.

Abb. 183 zeigt die beiden scharfen Interferenzen der Kobalt-$K_{\alpha_1}$- und $K_{\alpha_2}$-Strahlung für die Netzebene {310} am weichen α-Fe.[1]) Nach dem Ziehen des weichen Drahtes auf $^1/_4$ seines Querschnittes sind die beiden scharfen Interferenzen in einen verwaschenen Ring ineinander gelaufen (Abb. 184). Nach dem Erhitzen auf 200° hat sich das Bild nicht merklich geändert, nach dem auf 300° können mit Mühe zwei Ringe erkannt werden, nach dem auf 400° sind zwei Ringe zu unterscheiden, und nach dem Erhitzen auf 600° sind beide Ringe wieder scharf wie in Abb. 183.

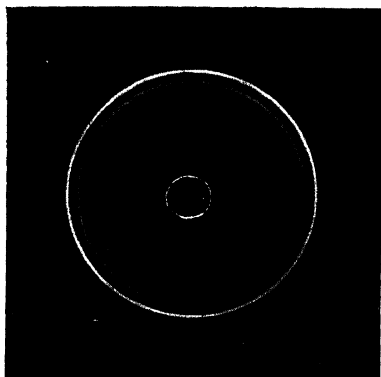
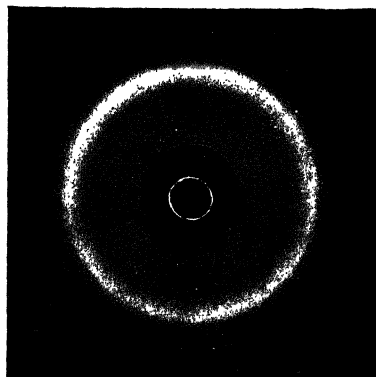



Abb. 183. Abb. 184.
Elektrolyteisen gezogener Draht. Reflexion von Kobalt $K_{\alpha_1, \alpha_2}$-Strahlung an {310} nach verschiedener Glühbehandlung

Auch bei einem harten Wolframdraht ist die Aufspaltung des reflektierten Kupfer-$K\alpha$-Dubletts näher verfolgt worden.[2]) Die Aufspaltung beginnt zwischen 620 und 1230°. Die ersten kurzen Glühzeiten (2 Min.) haben einen viel größeren Einfluß als die folgenden. Bei 1600° ist eine Änderung der Fluidalstruktur des Drahtes noch nicht nachweisbar. Der elektrische Widerstand, der durch das Ziehen um 14% zugenommen hatte, war bei 1600° um 5% kleiner geworden.[3])

[1]) Die betreffenden Aufnahmen wurden von Herrn Prof. Dr. F. Wever nach dem Rückstrahlverfahren gemacht. Der Röntgenstrahl, dessen Licht zwei Wellenlängen enthält, die der Kobalt-$K_{\alpha_1}$-Strahlung und die der Kobalt-$K_{\alpha_2}$-Strahlung, geht durch ein Loch des photographischen Films und wird von einer angefeilten Ebene des Drahtes als Kegelmantel auf den Film reflektiert.

[2]) A. E. van Arkel u. W. G. Burgers, Z. Physik **48** (1928), 690.

[3]) F. Koref, Z. Metallk. **17** (1925), 213; W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 107; **143** (1925), 259.

## 9. Die Zwischenglühungen bei der Kaltbearbeitung

Bei der Kaltbearbeitung werden Zwischenglühungen vorgenommen, um die Bearbeitung ohne Bildung von Fehlstellen zu Ende zu führen. Bei diesen Zwischenglühungen wird die Temperatur weit über die gesteigert, bei der die Eigenschaften des durch die Bearbeitung hart gewordenen Metalles praktisch sich erholt haben. Im Cu und $\alpha$-Messing ist die Erholung bei etwa 300° und im Fe bei 550° beendet, und das bei diesen Temperaturen neu gebildete Korn hat dieselbe Orientierung wie die Lamellen im harten Werkstück. Man müßte also meinen, daß durch das Erhitzen auf jene Temperaturen das Werkstück sich in einem für die weitere Kaltbearbeitung besonders günstigen Zustande befindet. Durch höheres Erhitzen beginnt die Kristallitenorientierung unter Wachsen des Korns von der geregelten abzuweichen, um sich der regellosen zu nähern. Die Erfahrung der Werke hat aber ergeben, daß beim Walzen und Ziehen nach Zwischenglühungen bei zu tiefen Temperaturen Fehlstellen viel häufiger auftreten als nach Zwischenglühungen bei erheblich höheren Temperaturen. Die Gründe hierfür sind noch nicht festgestellt. Es wäre möglich, daß sehr kleine Kristallite, deren Orientierung von der der Grundmasse stärker abweicht, und die bei tieferen Temperaturen der Zwischenglühungen noch im Werkstück vorhanden sind, die Fehlstellen verursachen. Bei höheren Glühtemperaturen wachsen diese Kristallite, und dadurch schwindet der Grund der Fehlstellenbildung.

# II. Die Zweistoffsysteme

Für unseren Hauptzweck, die Beschreibung der Entstehung von festen Legierungen aus den Schmelzen zweier Metalle, brauchen wir die Lehre vom Gleichgewicht in heterogenen Zweistoffsystemen, doch können wir uns auf einen Teil derselben beschränken, nämlich die Gleichgewichte zwischen kristallisierten und flüssigen Phasen und die Gleichgewichte zwischen zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung. Die Gleichgewichte zwischen Dämpfen und Flüssigkeitsgemischen, sowie die zwischen Dämpfen und Kristallgemengen können wir ganz außer acht lassen, da sie für unsere Zwecke nicht in Betracht kommen.

Aus den Zustandsdiagrammen, die für die Mischungen zweier Metalle gelten, kann man für jede einzelne Mischung die Veränderungen, denen die flüssige Mischung bei ihrer Abkühlung unterliegt, ablesen und quantitativ verfolgen. Man erfährt also nicht nur, aus welchen Kristallarten eine Legierungsreihe innerhalb gewisser Konzentrationsintervalle besteht, sondern auch, in welcher Weise und bei welchen Temperaturen sich diese Kristallarten gebildet haben.

Diesem Zweck hat auch die Darstellung, speziell die Ableitung der Zustandsdiagramme, zu entsprechen, bei der man von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen kann.

Man könnte bei der Ableitung der Zustandsdiagramme vom thermodynamischen Potential ausgehen, also den Weg einschlagen, den J. W. Gibbs[1]) angedeutet hat, und der dann von Rijn van Alkemade[2]) und Bakhuis Roozeboom[3]) mit größtem Erfolge eingeschlagen wurde. Die Ableitung der Zustandsdiagramme kann aber auch ganz elementar gestaltet werden, und auf diese Weise soll im folgenden verfahren werden.

Über den Zustandsdiagrammen, die uns in der Konzentrations-Temperaturebene die Änderungen der Mischungen beschreiben, welche bei Änderungen der Temperatur und der Konzentration eintreten,

---

[1]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892.

[2]) A. C. van Rijn van Alkemade, Z. phys. Chem. **11** (1893), 289.

[3]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. phys. Chem. **30** (1899), 385.

können ferner die Flächen des Wärmeinhaltes, des Volumens und anderer Eigenschaften konstruiert werden. Diese Eigenschaftsflächen gewähren uns eine gute Übersicht über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Temperatur und Zusammensetzung der Mischungen. Von besonderer Bedeutung sind für die thermische Analyse die Flächen des Wärmeinhaltes.

Gewissen Bedingungen, der vollständigen oder unvollständigen Mischbarkeit, dem Fehlen oder Auftreten von Verbindungen, entsprechen gewisse idealisierte Zustandsdiagramme.

Die realen Zustandsdiagramme entsprechen entweder den idealisierten oder sind durch Nebeneinanderstellung von zwei und mehr idealisierten Zustandsdiagrammen entstanden. Während es zwei reale Zustandsdiagramme, die miteinander identisch sind, nicht gibt, die Zustandsdiagramme also etwas ganz Individuelles sind, können sie auf eine nicht sehr große Anzahl von idealisierten Diagrammen zurückgeführt oder in eine Reihe solcher zerlegt werden.

Zur Beschreibung der Vorgänge bei der Kristallisation flüssiger binärer Mischungen reichen etwa acht typische Diagramme hin.

## A. Die Zustandsdiagramme

Die Gleichgewichtstemperatur eines Kristalles mit seiner Schmelze wird bei konstantem Druck durch den Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt, wenn derselbe sich nur in der Schmelze, nicht aber im Kristall löst. Dieser Satz ermöglicht uns die Ableitung des Zustandsdiagrammes für den einfachsten Fall.

1. Die beiden Stoffe $A$ und $B$ bilden keine Verbindung, keine Mischkristalle und mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen.

Trägt man senkrecht zur Konzentrationsachse $AB$ die Temperaturen des Gleichgewichtes zwischen Schmelze und Kristall auf, Abb. 185, so müssen nach obigem Satz von den Schmelzpunkten der Komponenten $A$ und $B$, den Punkten $a$ und $b$, zwei Gleichgewichtskurven zu tieferen Temperaturen gehen. Diese beiden Kurven werden sich in einem Punkte $c$ der Konzentrations-Temperaturebene, dem eutektischen Punkte, schneiden müssen. Die Kurve $ac$ verbindet die Zustandspunkte, in denen der Kristall $A$ mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht ist, und die Kurve $bc$ hat für den Kristall $B$ die analoge Bedeutung. Der Schnittpunkt $c$

ist dadurch ausgezeichnet, daß in dem durch ihn bezeichneten Zustandspunkt die Schmelze von der Zusammensetzung $c$ sowohl mit dem $A$- als auch mit dem $B$-Kristall im Gleichgewicht ist. Entzieht man bei der Temperatur dieses Gleichgewichtes dem Gemenge der Schmelze $c$ mit den Kristallen $A$ und $B$ Wärme, so scheiden sich $A$ und $B$ in solchem Massenverhältnis aus der Schmelze $c$ aus, daß die Zusammensetzung von $c$ sich unverändert erhält, bis der letzte Rest von $c$ verschwindet. Wenn umgekehrt bei Wärmeentziehung die Kristallisation der Schmelze $c$ in dieser Weise vor sich geht, so wird während der Kristallisation die Temperatur des Gemenges sich nicht ändern. Wir haben also die Beobachtung, daß die Schmelze $c$ von Anfang bis zu Ende bei derselben Temperatur kristallisiert, dahin zu deuten, daß bei Zuleitung oder Ableitung von Wärme die reversible Reaktion:

$$c \rightleftarrows xA + (1-x)B\,,$$

sich vollzieht. In dieser Reaktionsgleichung bedeutet $x$ die Menge von $A$, $1-x$ die Menge von $B$, wenn die Menge der Schmelze gleich der Einheit angenommen ist. Durch die Kurven $ac$ und $bc$ und die Horizontale $df$ durch $c$ wird das Zustandsdiagramm in vier Zustandsfelder geteilt. Im Zustandsfelde 1 über den beiden Kurven $ac$ und $bc$ sind alle Mischungen flüssig, im Felde 2 hat man Gemenge von $A$-Kristallen mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung, im Felde 3 Gemenge von $B$-Kristallen mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung und in den Feldern 4a und 4b sind alle Mischungen vollkommen kristallisiert.

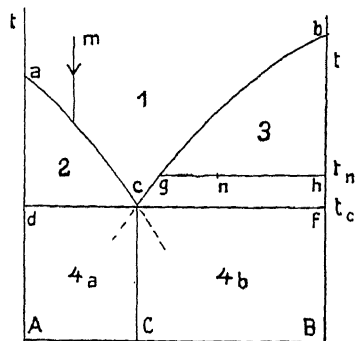



Abb. 185

Wenn uns ein Realdiagramm vorliegt, die beiden Stoffe $A$ und $B$ also bestimmte sind, so kann man die Frage, in welchem Zustande sich eine Mischung von der Zusammensetzung $n$ bei der Temperatur $t_n$ befinden wird, sofort entscheiden, da man nur nachzusehen braucht, in welches der Felder der Punkt $(n,\ t_n)$ fällt.

Aber auch die Frage nach der Quantität der beiden Phasen, die miteinander im Punkte $(n,\ t_n)$ im Gleichgewichte sind, ist zu beantworten. Wenn der Punkt $(n,\ t_n)$ in das Zustandsfeld 3 fällt, so sind Kristalle von $B$ im Gleichgewicht mit der Schmelze $g$; die

Mengen der Kristalle und der Schmelze werden sich, wie man leicht ableiten kann, wie die Strecken $gn$ zu $hn$ verhalten. Spaltet sich die Masseneinheit der Mischung $n$ in die Masse $x$ der Schmelze von der Zusammensetzung $g$ und in die Masse $1 - x$ der Kristalle von der Zusammensetzung $h$, so muß die Gleichung $n = x\,g + (1 - x)\,h$ gelten. Aus ihr berechnen sich für $x$ und $1 - x$ die Werte:

$$x = \frac{n-h}{g-h} \qquad \text{und} \qquad 1 - x = \frac{g-n}{g-h};$$

es gilt also

$$\frac{x}{1-x} = \frac{n-h}{g-n} = \frac{n\,h}{g\,n}$$

oder

$$x \cdot g\,n = (1 - x) \cdot n\,h\,.$$

Denkt man sich die Strecke $gh$ als Hebel mit dem Stützpunkt $n$, an dessen Enden $g$ und $h$ die Massen $x$ und $1 - x$ befestigt sind, so wäre der Hebel im Gleichgewicht. Man nennt daher die abgeleitete Beziehung zwischen den Massen und den Zusammensetzungen der Teile des heterogenen Systems und ihrer Gesamtmasse und Gesamtzusammensetzung auch kurz die Hebelbeziehung.

Durch die Hebelbeziehung werden die Reaktionen im Zweistoffsystem in sehr übersichtlicher Weise dargestellt. Die Reaktion bei der eutektischen Kristallisation wird durch die Reaktionsgleichung:

$$c \rightleftarrows x A + (1 - x)\,B$$

beschrieben, und fügen wir hinzu, daß nach der Hebelbeziehung:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{c\,f}{c\,d}$$

ist, so sieht man, daß beide Gleichungen geometrisch in folgender Weise zu lesen sind: Die durch den Punkt $(c, t_c)$ dargestellte flüssige Mischung zerfällt bei Wärmeentziehung in Kristalle von $A$ und $B$, deren Mengen sich wie die Strecken $cf$ zu $cd$ verhalten.

Über den Verlauf der Kristallisation sagt das Zustandsdiagramm folgendes aus: In einer Schmelze von der Zusammensetzung $m$ kann die Kristallisation beginnen, wenn ihre Temperatur unter den Schnittpunkt der Kurve $ac$ mit der durch den Punkt $m$ gelegten Parallelen zur $t$-Achse sinkt. Ob die Kristallisation bei der Temperatur dieses Schnittpunktes oder erst bei erheblich tieferer Temperatur eintritt hängt von der Unterkühlungsfähigkeit der Schmelze ab. Wenn die Kristallisation durch Bildung von $A$-Kristallen begonnen hat,

so wird, entsprechend der Anreicherung der Schmelze an $B$, bei der Abkühlung die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve $ac$ ändern. Im Punkte $c$ kann die Bildung von $B$-Kristallen eintreten. Ist die Schmelze in bezug auf die Bildung von $B$-Kristallen unterkühlungsfähig, so ändern sich ihre Temperatur und Zusammensetzung auf der punktierten Verlängerung von $ac$, bis schließlich die Bildung der Kristallisationszentren von $B$ eintritt. Darauf steigt die Temperatur auf die eutektische Temperatur $t_c$, und der Rest der Schmelze kristallisiert bei dieser Temperatur.

Diesem Vorgang der Kristallisation entspricht eine bestimmte Struktur des aus der Schmelze $m$ erhaltenen Kristallkonglomerates. Die primär gebildeten größeren Kristalle von $A$, die sich bildeten, als die Temperatur und die Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve $ac$ bewegten, werden von dem Eutektikum $c$ umgeben sein, das aus sehr kleinen $A$- und $B$-Kristallen bestehen wird.

Die kristallisierten Konglomerate des Zustandsfeldes 4a werden primär gebildete $A$-Kristalle, umgeben vom Eutektikum, enthalten, und die Menge der $A$-Kristalle wird mit wachsendem Gehalt der Schmelzen an $B$ abnehmen, während die Menge des Eutektikums zunimmt. Die Schmelze von der Zusammensetzung $c$ wird, wenn die eutektische Kristallisation ohne Unterkühlung einsetzt, reines Eutektikum bilden. Ganz Analoges wird für die Konglomerate des Feldes 4b gelten, nur werden hier an Stelle der primär gebildeten $A$-Kristalle $B$-Kristalle treten, die ihrer Form und anderen Eigenschaften nach von den $A$-Kristallen leicht zu unterscheiden sind.

Wenn die primäre und die eutektische Kristallisation erst nach Unterkühlungen einsetzen, so wird man in einem Konzentrationsintervall, in dem die Zusammensetzung $c$ liegt, zwei Konglomerate derselben Gesamtzusammensetzung erhalten können, die sich etwas voneinander unterscheiden. Wenn die Zahl der Kristallisationszentren von $A$ viel kleiner ist als die der Zentren von $B$, so wird bei schnellerer Abkühlung einer Schmelze, die etwas $A$-reicher ist als die Schmelze $c$, zuerst die Kristallisation von $B$ beginnen. $B$-Kristalle werden sich primär bilden, während die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der gestrichelten Verlängerung der Kurve $bc$ bewegen, und erst nach Bildung von $A$-Kristallen wird der Rest eutektisch kristallisieren. Bei sehr langsamer Abkühlung wird aber die Wahrscheinlichkeit der Bildung von $A$ wachsen, daher werden bei hinreichend langsamer Abkühlung sich zuerst die Kristalle von $A$ und dann das Eutektikum bilden. Die beiden Schmelzen

derselben Zusammensetzung können also je nach ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit zwei ihrer Struktur nach etwas verschiedene Konglomerate ergeben. Das bei langsamer Abkühlung erhaltene Konglomerat enthält die primär gebildeten Kristalle des Stoffes mit kleiner Kernzahl und das bei schneller Abkühlung erhaltene Konglomerat die primär gebildeten Kristalle des Stoffes mit der größeren Kernzahl.

2. Die beiden Stoffe bilden eine Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt. Die drei Kristallarten, die beiden Komponenten und die Verbindung, bilden keine Mischkristalle, und die Schmelzen der beiden Komponenten mischen sich in allen Verhältnissen.

Fügt man zum Gemenge der Kristalle der Verbindung $A_m B_n$ und ihrer Schmelze kleine Mengen der Komponente $A$ oder $B$ hinzu, so wird die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze und der Kristalle $A_m B_n$ durch die allerersten, hinreichend kleinen Zusätze nicht verändert, erst die folgenden bringen eine Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur hervor, die mit zunehmender Menge der Zusätze wächst. In dieser Beziehung unterscheidet sich die Verbindung von ihren Komponenten. Fügt man nämlich zu der Schmelze der einen Komponente, die mit ihrer Kristallart im Gleichgewicht ist, kleine Mengen der anderen Komponente hinzu, so ist die Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur, welche die ersten Zusätze bewirken, immer eine merkliche; sie kann kleiner oder größer sein als die, welche von den folgenden bewirkt wird, sie braucht sich aber mit der Zahl der Zusätze nicht zu ändern.

Während also die Tangente an die Gleichgewichtskurve einer Komponente im Punkte der einen Komponente die Temperaturachse unter einem Winkel schneidet, der kleiner als 90° ist, verläuft die Tangente an die Gleichgewichtskurve einer Verbindung im Punkte der Verbindung der Konzentrationsachse parallel. Die Gleichgewichtskurve der Verbindung wird also ein Maximum und nicht eine Spitze bei der Zusammensetzung der Verbindung haben.

Atomistisch kann diese Eigentümlichkeit der Gleichgewichtskurven der Verbindungen dahin gedeutet werden, daß in der Schmelze der Verbindung neben ihren Molekülen auch die der Komponenten vorhanden sind. Dann wird der erste hinreichend geringe Zusatz einer Komponente dieses Gleichgewicht hinsichtlich der Anzahl der vorhandenen Moleküle nicht wesentlich ändern und daher auch die Gleichgewichtstemperatur nicht merklich beeinflussen. Je stärker

die Dissoziation der Verbindung in ihrer Schmelze ist, um so kleiner wird die Wirkung der folgenden Zusätze einer der Komponenten auf die Anzahl der vorhandenen Moleküle der Verbindung sein, und desto flacher wird die Schmelzkurve in der Nähe der Konzentration der Verbindung verlaufen. Aus der Form der Schmelzkurve ist also ersichtlich, ob die Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt in ihrer Schmelze wenig oder stark dissoziiert ist.

Betreffs der Lage des Schmelzpunktes der Verbindung zu den Schmelzpunkten der Komponenten ist folgendes zu bemerken. Wenn die Schmelzpunkte der Komponenten sich nicht erheblich unterscheiden und der Schmelzpunkt der Verbindung unter dem mittleren Schmelzpunkt der beiden Komponenten liegt, so ist offenbar das Bestreben der isotropen Moleküle der Verbindung, in den anisotropen Zustand überzugehen, kleiner als der Mittelwert dieses Bestrebens für die Moleküle der beiden Komponenten. Liegt aber der Schmelzpunkt der Verbindung höher als der mittlere Schmelzpunkt der beiden Komponenten, so ist dieses Bestreben bei der Verbindung größer als bei den Komponenten. Nun lehrt die Erfahrung, daß die Schmelzpunkte von Verbindungen mit großen Verbindungswärmen weit über dem mittleren Schmelzpunkt der Komponenten liegen, und daß bei kleinen Verbindungswärmen die Schmelzpunkte der Verbindungen sich von den mittleren Schmelzpunkten ihrer Komponenten nicht wesentlich unterscheiden. Man sieht also, daß ein isotropes Molekül im allgemeinen bei um so höheren Temperaturen anisotrop wird, je geringer sein Energieinhalt ist.

Das Diagramm für unseren Fall wird durch Abb. 186 dargestellt. Die beiden Gleichgewichtskurven der Komponenten schneiden die der Verbindung $A_m B_n$ in den beiden eutektischen Punkten $e_1$ und $e_2$. Die Zahl der Zustandsfelder ist auf 7 gestiegen. Über die Struktur der Kristallitenkonglomerate hat man sich folgende Vorstellungen zu bilden. Mit wachsendem Gehalt an $B$ vermehrt sich um die primär gebildeten $A$-Kristalle die Menge des aus $A$ und $A_m B_n$ bestehenden Eutektikums, bis bei der eutektischen Konzentration $e_1$ das Konglomerat nur aus dem Eutektikum besteht. Dann beginnt die Menge der primär gebildeten Verbindung zu wachsen und die des Eutektikums abzunehmen. Das Konglomerat mit der Gesamtzusammensetzung der Verbindung besteht ausschließlich aus den Kristalliten der Verbindung. Infolgedessen wird auf seinen geätzten Schliffebenen eine feine polygonale Zeichnung hervortreten wie auf den Schliffebenen der den reinen Komponenten entsprechenden Konglo-

merate. Bei weiterem Wachsen des Gehaltes an $B$ wiederholt sich die Änderung der Struktur, die sich also zweimal in ähnlicher Weise wie im Falle 1 mit der Zusammensetzung ändert.

Die Senkrechte $A_m B_n$ zerteilt das Diagramm 2 in zwei Teile, von denen jeder dem Diagramm 1 ganz ähnlich ist.

3. Sehr häufig kommt, besonders wenn die Schmelzpunktsdifferenz beider Komponenten groß ist, der Fall vor, daß die Verbindung nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, sondern bei einer bestimmten Temperatur zerfällt, und zwar in eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung und eine Kristallart höheren Schmelzpunktes, die entweder eine

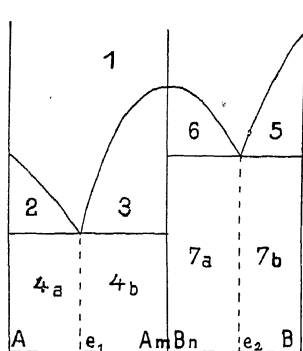



Diagramm 2.

Abb. 186

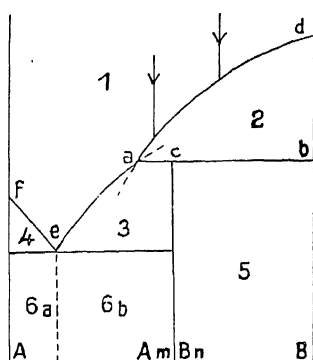
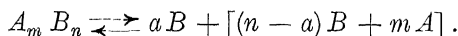



Diagramm 3.

Abb. 187

andere Verbindung oder die eine Komponente ist. Bei Wärmezufuhr geht diese Reaktion, bei Wärmeentziehung die entgegengesetzte vor sich. Eine solche Reaktion wird durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben:

$$A_m B_n \rightleftarrows aB + [(n-a)B + mA] .$$

$a$ bezeichnet die Menge von $B$-Kristallen in Mol und das zweite Glied die Zusammensetzung und Menge der Schmelze in Mol, welche Mengen zusammen 1 Mol der Verbindung $A_m B_n$ bilden. Denkt man sich auf der Konzentrationsachse die Zusammensetzung in Molprozenten aufgetragen, so kann die Reaktionsgleichung geometrisch sehr einfach dargestellt werden. 1 Mol $A_m B_n$, Punkt $c$ (Abb. 187), spaltet sich bei Wärmezuleitung bei der Temperatur des Gleichgewichtes in die Schmelze $(n-a)B + mA$, Punkt $a$, und $aB$-Kristalle, Punkt $b$. Die Mengen der Schmelze und der $B$-Kristalle,

in die 1 Mol $A_m B_n$ zerfallen kann, stehen in den Verhältnissen $\frac{(n-a)B + mA}{aB} = \frac{cb}{ca}$ zueinander.

Durch den Punkt $a$ müssen die beiden Gleichgewichtskurven der Kristalle $B$ und der Kristalle $A_m B_n$ mit der Schmelze $[(n-a)B + mA]$ gehen. Die erste muß außerdem noch durch den Schmelzpunkt von $B$, Punkt $d$, gehen, und die zweite wird sich mit der Gleichgewichtskurve der Kristalle $A$ im eutektischen Punkt $e$ schneiden. Im Punkte $a$ müssen sich die beiden Gleichgewichtskurven in der Weise schneiden, daß die Verlängerung von $d\,a$ in das Zustandsfeld 3 und die von $e\,a$ in das Zustandsfeld 2 fällt.

Die Kristallisationsbahn einer Schmelze, die $B$-reicher als die Verbindung $A_m B_n$ ist, wird im Punkte $a$ enden, wenn die zuerst aus der Schmelze abgeschiedenen $B$-Kristalle sich mit der Schmelze $a$ vollständig zur Verbindung $A_m B_n$ umsetzen können; ist das nicht der Fall, so kann auch von relativ $B$-reichen Schmelzen ein Rest verbleiben, der $B$-ärmer als die Verbindung ist. Dieser würde dann, wie alle Schmelzen, die $B$-ärmer als die Verbindung sind, nachdem die Bildung von $A_m B_n$ aus $B$ und der Schmelze $a$ aufgehört hat, die Verbindung ausscheiden, wobei die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve $a\,e$ bewegen, bis der Punkt $e$ erreicht wird, in dem dann der Rest eutektisch unter Abscheidung von $A$ und $A_m B_n$ kristallisiert.

Die Bildung der Verbindung bei Wärmeentziehung geht an der Grenze der Kristalle $B$ und der Schmelze $a$ entweder in der Schmelze oder in den $B$-Kristallen vor sich. Wenn sie sich nur in der Schmelze vollziehen kann, dann brauchen bei der Kristallisation der Verbindung die $B$-Kristalle nicht umhüllt zu werden, wenn nicht der Ort der Kernbildung vorzugsweise die Oberfläche der $B$-Kristalle ist. Wenn sich aber die Bildung der Verbindung durch Diffusion der $A$-Moleküle aus der Schmelze in die $B$-Kristalle vollzieht, so muß eine Umhüllung der $B$-Kristalle durch die Verbindung eintreten.

Ob sich die Reaktion in diesem Falle vollständig oder nur unvollständig vollzieht, hängt davon ab, ob die Kristalle der Verbindung bei der betreffenden Temperatur permeabel oder impermeabel für die $A$-Moleküle sind. Wenn die $A$-Moleküle durch die Kristallschichten der Verbindung diffundieren können, so kann die Reaktion vollständig werden, im anderen Falle ist das nicht möglich. Es scheint aber keine dieser Verbindungen für die Moleküle ihrer Kom-

ponenten ganz impermeabel zu sein; denn wenn man ein Konglomerat, in dem die mikroskopische Untersuchung eine vollständige Umhüllung der $B$-Kristalle durch die Verbindung erweist, einige Stunden auf eine Temperatur etwas unterhalb der Horizontalen $a\,b$ erhitzt, so werden die Säume der Verbindung um die $B$-Kristalle deutlich breiter, und in vielen Fällen genügt schon eine Erhitzungsdauer von wenigen Stunden, um die umhüllten $B$-Kristalle vollständig in die Verbindung umzuwandeln.

Wenn die $B$-Kristalle von der Verbindung vollständig umhüllt werden, so wird auch bei den Schmelzen zwischen $A_m B_n$ und $B$ die Kristallisation erst im eutektischen Punkte $e$ beendigt werden. Bei Umhüllung von $B$ durch $A_m B_n$ finden sich also auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen statt zweier drei thermische Effekte, entsprechend der Ausscheidung von $B$, der Bildung von $A_m B_n$ und der Kristallisation des Eutektikums $e$. Erhitzt man ein solches Konglomerat bis fast auf die Temperatur der Horizontalen $ab$, so wächst mit der Zeit die Menge der Verbindung, und die Menge von $B$ und des Eutektikums nimmt ab, wovon man sich auf thermischem Wege durch Beobachtung der Abkühlungskurve von der Temperatur der zweiten Erhitzung an oder auf mikroskopischem Wege überzeugen kann. Durch hinreichend lange Exposition der Konglomerate bei dieser Temperatur gelingt es häufig, die Reaktion zu Ende zu führen.

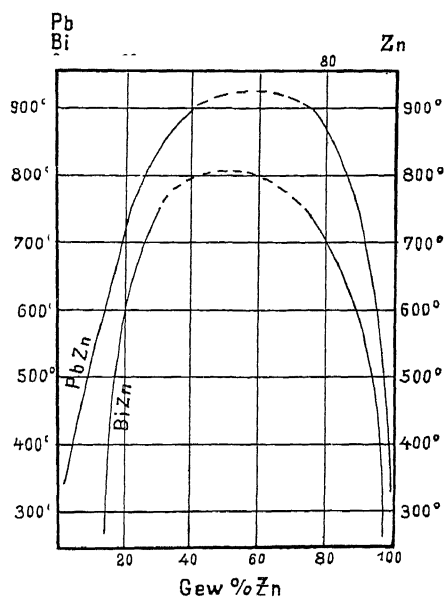
4. Die beiden Stoffe sind im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen ineinander löslich, bilden keine Verbindung und keine Mischkristalle.

Mischt man zwei Flüssigkeiten, die ineinander nicht in allen Verhältnissen löslich sind, so bilden sich in einem gewissen Konzentrationsintervall zwei Flüssigkeitsschichten. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten kann nach der Methode von Alexejew[1]) ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird eine Anzahl von Gemengen bestimmter Gesamtzusammensetzung beider Flüssigkeiten hergestellt, jedes derselben dann so weit erhitzt, bis es eine homogene Mischung bildet, darauf langsam abgekühlt und die Temperatur beobachtet, bei der Trübung der Mischung eintritt. Die Trübung wird durch Tröpfchen der zweiten Schicht verursacht, die sich bei der Abkühlung in der homogenen Flüssigkeit bilden. Die Tröpfchen vereinigen sich allmählich zu einer Flüssigkeitsschicht. Trägt man die beobachtete Temperatur in das Konzentrations-

[1]) W. Alexejew, Wied. Ann. 28 (1886), 305.

Temperaturdiagramm ein, so hat die durch sie gelegte Kurve die Gestalt der Kurve *afkgc* (Abb. 189). Da die Bildung von sehr geringen Mengen der zweiten Schicht schon eine deutliche Trübung verursacht und die Trübung in der Regel ohne merkliche Unterkühlung eintritt, so ist die bekannte Gesamtzusammensetzung der Mischung offenbar gleich der Zusammensetzung der einen Schicht bei der Temperatur der Trübung. Auf diese Weise kann durch Bestimmung der Trübungstemperaturen bekannter Konzentrationen eine hinreichende Zahl von Punkten der Löslichkeitskurve festgelegt werden. Die Zusammensetzung der anderen Schicht ist dann aus der Löslichkeitskurve leicht zu finden. Man braucht nur bei der betreffenden Temperatur eine Parallele zur Konzentrationsachse zu ziehen. Ihre Schnittpunkte *f* und *g* mit der Löslichkeitskurve geben die Zusammensetzung der beiden Schichten im Gleichgewicht an. Nach der Hebelbeziehung sind auch die Mengen beider Schichten, in die eine Mischung beliebiger Gesamtzusammensetzung zerfällt, leicht zu ermitteln. Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß bei genügender Temperatursteigerung die Mischungslücke *f g* mit steigender Temperatur sich verkleinert und schließlich in einen Punkt *k* zusammenschrumpft. In diesem Punkte werden die beiden Schichten identisch, der Punkt *k* kann also als kritischer Punkt bezeichnet werden. Er wird der Maximalpunkt der Löslichkeitskurve sein, und bei Temperaturen oberhalb der des Punktes *k* sind die beiden Flüssigkeiten in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

Abb. 188.
Pb–Zn und Bi–Zn

Da die Metalle undurchsichtig sind, so ist bei ihnen die Methode von Alexejew zur Feststellung der Löslichkeitskurve bei unvollständiger Mischbarkeit im flüssigen Zustande nicht anwendbar, und da die Entmischungswärme bei der Bildung zweier flüssiger Schichten

sehr gering ist, so entstehen auf den Abkühlungskurven bei den Temperaturen des Beginns der Entmischung keine Knicke. Man muß in solchen Fällen bei bestimmter Temperatur die beiden Flüssigkeitsschichten miteinander ins Gleichgewicht bringen und Teile der beiden Schichten analysieren. W. Spring und L. Romanoff[1]) haben in dieser Weise die gegenseitige Löslichkeit von flüssigem Pb und Zn sowie von Bi und Zn bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Die beiden Kurven der Abb. 188 geben diese Resultate wieder. Man kann diesem Diagramm für eine bestimmte Temperatur die Zusammensetzung der bei derselben Temperatur miteinander im Gleichgewicht befindlichen Schichten entnehmen.

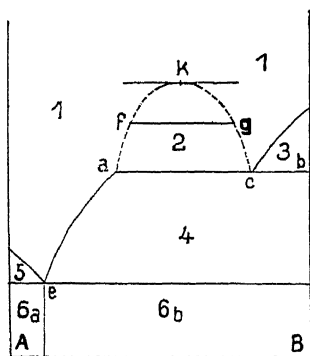



Abb. 189

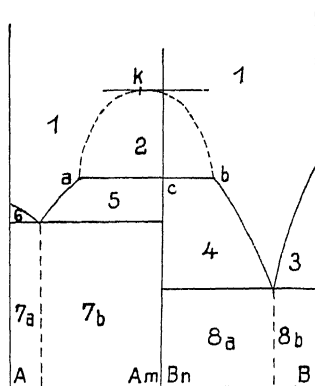



Abb. 190

Bornemann[2]) hat gezeigt, daß auf den Linien, welche die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur darstellen, bei der Entmischung sehr deutliche Knicke auftreten. Auf Grund dieser Knicke hat Bornemann die Entmischungskurve für Pb und Cu zwischen 1000 und 1400° bestimmt.

Die Gleichgewichtskurve der $B$-Kristalle (Abb. 189) wird den Ast $k\,g\,c$ der Löslichkeitskurve schneiden. Bei der Temperatur dieses Schnittpunktes besteht ein vollständiges Gleichgewicht. Bei Wärmeentziehung wird die Flüssigkeit $c$ sich in $B$-Kristalle und die Flüssigkeit $a$ spalten, und da die Zusammensetzung der drei Phasen eine bestimmte ist, so wird diese Reaktion bei konstanter Temperatur zu Ende verlaufen müssen. Bei ihrer Abkühlung werden also die

[1]) W. Spring u. L. Romanoff, Z. anorg. Chem. **13** (1896), 29.

[2]) K. Bornemann u. K. Wagenmann, Ferrum **11** (1914), 289.

Schmelzen zwischen $c$ und $b$ zuerst Kristalle von $B$ absetzen. Bei der Temperatur der Horizontalen $a\,c\,b$ wird sich unter Ausscheidung von $B$ aus der Schmelze $c$ eine Schicht der Schmelze $a$ bilden. Wenn schließlich die Schicht $c$ durch Spaltung in die Schicht $a$ und $B$-Kristalle verschwunden ist, so werden sich aus der Flüssigkeit $a$ $B$-Kristalle ausscheiden, bis sich bei der eutektischen Temperatur die eutektische Schmelze in $A$- und $B$-Kristalle spaltet. Die Kristallisation der Gemenge der beiden Flüssigkeitsschichten zwischen $a$ und $c$ beginnt ebenfalls mit der Bildung von $B$-Kristallen und endet wie die aller Schmelzen im eutektischen Punkte $e$.

Wir haben 6 Zustandsfelder zu unterscheiden. Im Zustandsfelde 2 sind homogene Flüssigkeitsgemische nicht existenzfähig; die Gemenge, deren Gesamtzusammensetzung und Temperatur in das Feld 2 fällt, bestehen aus zwei flüssigen Schichten.

Über die Struktur der durch Zusammenschmelzen von $A$ und $B$ erhaltenen Konglomerate hat man sich folgende Vorstellungen zu machen. Wenn während der Kristallisation ein Massenaustausch zwischen den beiden Schichten $a$ und $c$ nicht stattfindet, so wird die Schicht $c$ bei beendeter Kristallisation aus $B$-Kristallen bestehen, zwischen denen sich Tröpfchen der $a$-Schicht gefangen haben, die aus $B$-Kristallen und dem Eutektikum $e$ bestehen. Die $a$-Schicht hat dieselbe Struktur wie die eben erwähnten Tröpfchen.

5. Selten findet man den Fall, daß eine Verbindung beim Schmelzen zwei Flüssigkeitsschichten bildet, die sich erst bei höheren Temperaturen vollständig ineinander lösen. Bei der Temperatur der Horizontalen $ab$ (Abb. 190) spaltet sich bei Wärmezufuhr die Verbindung $A_m B_n$ in die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten $a$ und $b$, und bei Wärmeentziehung bilden sich an ihrer Berührungsfläche die Kristalle der Verbindung $A_m B_n$; nur bei der Gesamtzusammensetzung $c$ bleibt zu Ende der Reaktion kein Überschuß der Schichten $a$ oder $b$ übrig. Die Kristallisation dieser Überschüsse ist nach dem Vorhergegangenen aus dem Diagramm 5 leicht abzulesen; auch kann man sich über die Änderung der Struktur mit der Zusammensetzung auf Grund des Zustandsdiagrammes leicht Vorstellungen machen.

Körper, die beim Schmelzen zwei Flüssigkeiten geben, welche sich beim Schmelzpunkt nicht mischen, sind die Hydrate $SO_2 \cdot 7H_2O$ und $HBr \cdot H_2O$, sowie die Zink–Natriumverbindung $NaZn_{12}$.

6. Die beiden Stoffe sind im isotropen und anisotropen Zustande in allen Verhältnissen mischbar. In

solchen Fällen findet die Kristallisation in einem Temperaturintervall statt. Im allgemeinen wird sich die Zusammensetzung eines Mischkristalles, der mit einer Schmelze im Gleichgewicht ist, von der der Schmelze unterscheiden; und zwar wird er mehr von der Komponente, deren Zusatz die Gleichgewichtstemperatur erhöht, enthalten als die Schmelze. Auf Grund dieses Erfahrungssatzes kann man für den Fall lückenloser Mischbarkeit im anisotropen Zustand drei Zustandsdiagramme ableiten, die sich durch die Form der Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation voneinander unterscheiden. Dieselben können nämlich die Schmelzpunkte beider Komponenten verbinden, ohne daß auf ihnen ein Maximum oder Minimum auftritt, oder auf den Verbindungslinien treten diese ausgezeichneten Punkte auf.

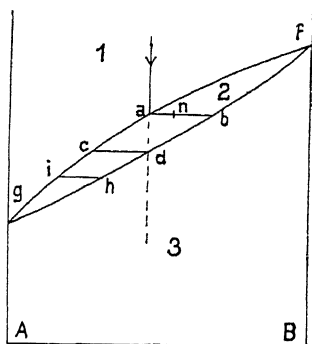



Abb. 191

6a. Ein Maximum oder Minimum tritt nicht auf. Die Kurve des Beginns der Kristallisation muß bei lückenloser Mischbarkeit im anisotropen Zustande die Schmelzpunkte der beiden Komponenten in der Weise verbinden, daß auf ihr weder eine Diskontinuität noch ein Knick auftritt, und die Kurve des Endes der Kristallisation wird unterhalb der des Beginns verlaufen (Abb. 191). Da die beiden Kurven sich bei den Schmelzpunkten der Komponenten treffen müssen, so werden die Abstände beider Kurven voneinander in der Richtung der Temperatur- und in der Richtung der Konzentrationsachse bei mittleren Konzentrationen in der Regel am größten sein. Es sind 3 Zustandsfelder voneinander zu unterscheiden: Das Feld 1 der homogenen Flüssigkeiten, das Feld 3 der homogenen Mischkristalle und das Feld 2 der heterogenen Zustände. Ein Mischkristall, der in dieses Feld gebracht wird, spaltet sich in eine Flüssigkeit und einen Mischkristall, deren Mengen die Hebelbeziehung reguliert. So würde der Mischkristall von der Zusammensetzung des Punktes $n$ bei der Temperatur dieses Punktes in ein Gemenge der Flüssigkeit $a$ und des Mischkristalles $b$ zerfallen.

Kühlt man die Schmelze $a$ ab, so bildet sich aus ihr beim Überschreiten der Kurve des Beginnes der Kristallisation der Mischkristall $b$. Dadurch wird aber die Schmelze $A$-reicher. Aus dieser

Schmelze muß sich dann ein Mischkristall bilden, der ebenfalls $A$-reicher ist als die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle. Bei sinkender Temperatur werden sich die Zusammensetzungen der Schmelze und des Mischkristalles auf zwei verschiedenen Kurven bewegen, die der Schmelze auf der Kurve $a\,g$ und die des neu ausgeschiedenen Mischkristalls auf der Kurve $b\,g$.

Man kann nun zwei Grenzfälle voneinander unterscheiden. Entweder tritt zwischen den nacheinander gebildeten Schichten der Mischkristalle keinerlei Wechselwirkung ein, oder durch Wechselwirkung folgt die Zusammensetzung des zuerst ausgeschiedenen Mischkristalls, unter Aufnahme von $A$ aus der Schmelze, der Zusammensetzung des neu auf ihm gebildeten.

Ist das letztere der Fall, so wird die Kristallisation beendet sein, wenn die Mischkristallmasse die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze hat, also bei der Temperatur des Schnittpunktes $d$ des Lotes von $a$ auf die Konzentrationsachse mit der Kurve des Endes der Kristallisation. Die Zusammensetzung des letzten Schmelzrestes würde dann durch den Punkt $c$ gegeben sein. Diese Art der Kristallisation würde den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen, weil die ganze Masse der entstandenen Mischkristalle eine und dieselbe Zusammensetzung hat.

Wenn das aber nicht der Fall ist, so werden die Schmelzen im Vergleich zum vorigen Kristallisationsverlauf bei derselben Temperatur $A$-reicher sein, und das Ende der Kristallisation würde daher erst bei einer tieferen Temperatur eintreten. Da der letzte Schmelzrest $i$ $A$-reicher ist als der Schmelzrest $c$, so wird auch der aus $i$ gebildete Mischkristall $h$ $A$-reicher sein als die ursprüngliche Schmelze $a$.

Bei langsamer Abkühlung werden die $A$-Moleküle die gebildeten Mischkristalle leichter vollständig durchdringen als bei schneller Abkühlung. Daher wird mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit das Temperaturintervall vom ersten Grenzwert $a\,d$ bis zu einem zweiten $a\,h$ zunehmen. Dabei wird sich aber auch in der Struktur der Mischkristalle eine Änderung zeigen. Bei schneller Abkühlung entstehen Schichtkristalle, deren Kern am höher schmelzenden Stoff $B$ reicher ist als die peripheren Schichten. Bei langsamer Abkühlung nehmen diese Konzentrationsunterschiede ab. In der Regel bleiben aber auch bei langsamer Kühlung doch noch Konzentrationsdifferenzen der einzelnen Schichten bestehen, die bei Metallen durch Ätzen leicht sichtbar gemacht werden können, da

die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Komponenten eines Mischkristalles verschieden ist. Erhitzt man ein aus Schichtkristalliten bestehendes Konglomerat auf eine Temperatur, die 10—50° unter der Kurve des Endes der Kristallisation liegt, so werden die Schichtkristallite in der Regel, wie das Ätzbild lehrt, in sich und wahrscheinlich auch unter sich homogen.

6b und 6c. Wenn auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation ein Maximum oder ein Minimum auftritt, so berührt die Kurve des Endes der Kristallisation die des Beginnes in dem Punkte des Maximums oder Minimums (Abb. 192 und 193). Die Schmelze und der Mischkristall haben in diesen Punkten

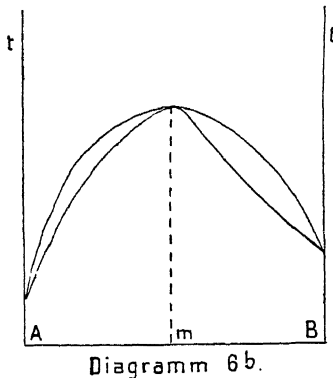
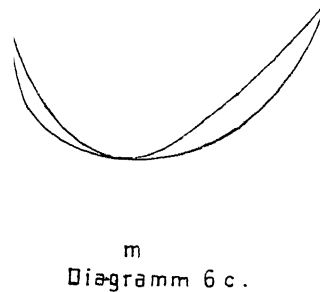



Abb. 192 Abb. 193

gleiche Zusammensetzungen. Die Berührung der Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation im Maximal- und Minimalpunkt ist eine Folge des Satzes, daß der Mischkristall mehr von der Komponente, durch deren Zusatz die Temperatur des Beginnes der Kristallisation erhöht wird, enthält als die Schmelze.

Betreffs der Struktur der Kristallite, aus denen die betreffenden Konglomerate bestehen, hat man zu erwarten, daß im Falle eines Maximums in den Konglomeraten mit mehr $B$, als dem Punkte $m$ entspricht, das Innere der Kristallite $A$-reicher sein wird als ihre peripheren Schichten. In den Konglomeraten mit weniger $B$, als dem Punkte $m$ entspricht, wird das Innere der Kristallite $B$-reicher sein als ihre peripheren Schichten. Im Falle eines Minimums auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation kehren sich diese Beziehungen um.

Zusammenfassend darf man sagen, daß der sich ausscheidende Mischkristall immer reicher als die Schmelze an der Komponente ist,

durch deren Konzentrationsvergrößerung die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht wird.

7. Wenn die beiden Stoffe im anisotropen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, in der Reihe der Mischkristalle also eine Mischungslücke auftritt, so haben wir zwei verschiedene Diagramme, je nachdem die Kurven des Beginnes der Kristallisation sich unterhalb des Schmelzpunktes der tiefer schmelzenden Komponente oder bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten beider Komponenten schneiden.

Die Kurven des Beginnes der Kristallisation schneiden sich unterhalb der Schmelzpunkte beider Komponenten (Abb. 194).

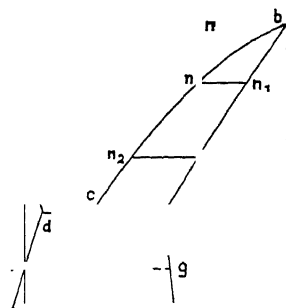
Bei der Temperatur dieses Schnittpunktes ist die Schmelze *c* im Gleichgewicht mit den beiden gesättigten Mischkristallen *d* und *e*. Bei gleichzeitiger Ausscheidung von *d* und *e* in Mengen, die der Hebelbeziehung entsprechen, bleibt die Zusammensetzung der Schmelze *c* unverändert. Deshalb kristallisiert die Schmelze *c* ohne Änderung ihrer Zusammensetzung vollständig bei konstanter Temperatur.



Diagramm 7.

Abb. 194

Durch den Punkt *c* müssen die beiden Kurven *b c* und *a c* des Beginnes der Kristallisation gehen, und die beiden Punkte *d* und *e* müssen auf zwei Kurven *a d* und *b e* liegen, die das Ende der Kristallisation angeben.

Die Kristallisation einer Schmelze *n*, deren Zusammensetzung nicht in die Mischungslücke *d e* fällt, vollzieht sich wie im Falle 6a, indem sich aus der Schmelze *n* zuerst der Mischkristall $n_1$ ausscheidet; wenn diese Mischkristalle bei der Abkühlung in der Weise wachsen, daß sie in jedem Moment mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, so haben sie zum Schluß die Zusammensetzung *n* und der Rest der Schmelze die Zusammensetzung $n_2$. Fällt die Zusammensetzung der Schmelze in die Mischungslücke *d e*, so tritt nach primärer Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *e* oder *d* die eutektische Kristallisation unter gleichzeitiger Ausscheidung von *d* und *e* ein.

Bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation sind die beiden gesättigten Mischkristalle *d* und *e* nicht nur mit der Schmelze *c*,

sondern auch untereinander im Gleichgewicht. Nachdem zum Schluß der Kristallisation die Schmelze *c* verschwunden ist, bleibt das Gleichgewicht zwischen den beiden gesättigten Mischkristallen auch bei tieferen Temperaturen bestehen. Die Zusammensetzungen der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle werden bei jeder Temperatur durch zwei Punkte bestimmt; die eine Reihe dieser Punkte verbindet die Linie *d f*, die andere die Linie *e g*. Wenn die Löslichkeit von *B* in *A* und von *A* in *B* mit sinkender Temperatur abnimmt, wie das bei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit und einer Kristallart in der Regel der Fall ist, so erweitert sich die Mischungslücke mit sinkender Temperatur, indem dann die beiden Linien *d f* und *e g* in der Richtung zu tieferen Temperaturen hin divergieren.

Die Erweiterung der Mischungslücke mit sinkender Temperatur hat für eine Reihe von Mischkristallen eine Strukturänderung zur Folge, indem sich in den Mischkristallen *m* Lamellen des gesättigten *B*-reichen Mischkristalles von der Zusammensetzung des Punktes *g* bilden. Wenn diese Entmischung eintritt, so hat man sechs Legierungsreihen verschiedener Struktur; wenn dieselbe nicht eintritt, nur vier Reihen. Im ersten Fall hat man, ausgehend vom reinen Metall *A*, eine Reihe von Konglomeraten, bestehend aus in und unter sich homogenen Kristalliten, deren Gehalt an *B* zunimmt, darauf eine Reihe von Konglomeraten, deren Kristallite bei höherer Temperatur homogen sind, die aber bei tieferen Temperaturen durch jene Entmischung inhomogen werden. Dieser Reihe folgt die dritte, enthaltend primär gebildete, gesättigte Mischkristalle *d*, umgeben vom Eutektikum; in diesen Strukturelementen kann Entmischung im anisotropen Zustande zu beobachten sein. Die vierte Reihe wird der dritten, die fünfte der zweiten und die sechste der ersten analog sein.

Durch Abschrecken der Konglomerate, die nur partiell entmischte Mischkristalle enthalten, von einer bekannten Temperatur ist es möglich, die Temperaturen zu bestimmen, bei denen die betreffenden Kristallite sich zu entmischen beginnen, und dadurch die Koordinaten der Linien *d f* und *e g* angenähert zu bestimmen.

8. Die Kurven des Beginnes der Kristallisation schneiden sich bei einer Temperatur, die zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten liegt (Abb. 195).

Bei dieser Temperatur sind zwei gesättigte Mischkristalle mit einer und derselben Schmelze und daher auch untereinander im Gleichgewicht. Bei Wärmeentziehung entsteht aus dem gesättigten Mischkristall *e* und der Schmelze *c* der gesättigte Mischkristall *d*, und bei Wärmezufuhr spaltet sich dieser in die Schmelze *c* und den Mischkristall *e*. Die Mischungslücke wird also durch *d e* dargestellt; durch ihre Endpunkte *d* und *e* werden die Linien des Endes der Kristallisation gehen. Da die beiden Mischkristalle *d* und *e* miteinander im Gleichgewicht sind, so wird in die Punkte *d* und *e* noch je eine Linie treffen, welche die Zusammensetzungen der gesättigten Mischkristalle bei verschiedenen Temperaturen angibt.

Abb. 195

Die Kristallisation einer Schmelze *n*, deren Zusammensetzung zwischen die Punkte *c* und *d* fällt, vollzieht sich in folgender Weise. Zuerst scheidet sich aus ihr der Mischkristall $n_1$ aus, der sich bei sinkender Temperatur in den Mischkristall *e* verwandelt. Dieser wandelt sich dann bei konstanter Temperatur durch Einwirkung der Schmelze *c* in den Mischkristall *d* um. Schließlich wird bei sinkender Temperatur aus *d* sich der Mischkristall *n* bilden, der bei der Temperatur des Endes der Kristallisation mit der Schmelze $n_2$ im Gleichgewicht ist.

Das Diagramm 7 ist mit dem Diagramm 1 nahe verwandt und das Diagramm 8 mit dem Diagramm 3. Beim Diagramm 1 wurde die Annahme gemacht, daß aus den flüssigen Mischungen die Komponenten als chemisch homogene Kristalle sich ausscheiden. Diese Annahme trifft nun genau wohl nie zu, doch kann sie so weit zutreffen, daß in den Kristallen der einen Komponente die andere analytisch nicht mehr nachweisbar ist; so kristallisiert aus gefärbtem Wasser häufig farbloses Eis. Bei den Metallen kristallisieren aus binären flüssigen Mischungen chemisch homogene oder fast homogene Kristalle eines oder beider Metalle nur sehr selten.

## Die Löslichkeitskurven von Mischkristallen

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung gesättigter Mischkristalle von der Temperatur läßt sich auf Grund von Abkühlungs-

kurven nicht bestimmen, da die Ausscheidungswärme des bei höheren Temperaturen gelösten Überschusses nur gering ist und sie sich außerdem bei der Abkühlung auf ein großes Temperaturintervall verteilt. Auch die Zusammensetzung des bei der eutektischen Temperatur gesättigten Mischkristalls auf Grund der Extrapolation der Haltezeiten auf ihren Nullwert ergibt viel zu kleine Löslichkeiten des Fremdmetalls, weil während der Ausscheidung der Mischkristalle

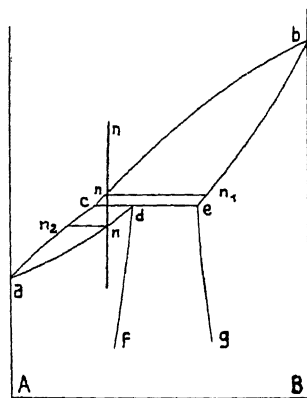
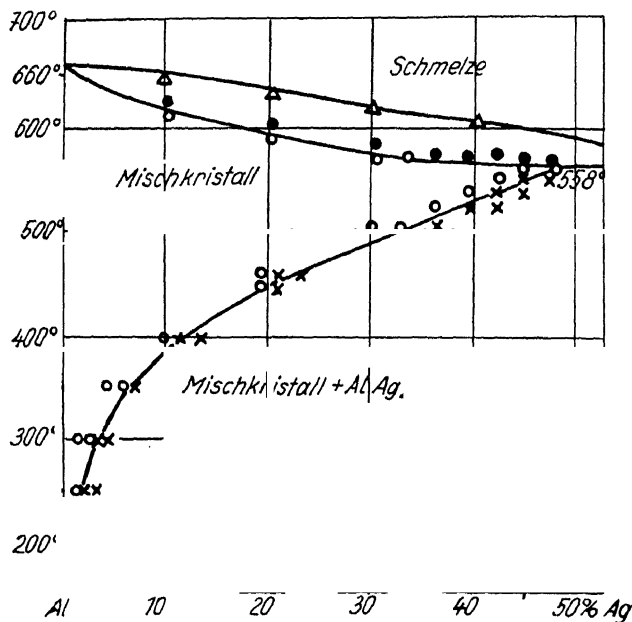



Abb. 196.
Löslichkeit von Ag in Al

aus der Schmelze die zuerst ausgeschiedenen am Fremdmetall zu arm sind und die Diffusion der Fremdmetalle in den sich bildenden Schichtkristallen während der Abkühlung nicht schnell genug vor sich geht, um homogene Mischkristalle zu liefern. Hierzu müssen die Legierungen, deren Gesamtzusammensetzungen im Bereiche der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur liegen, längere Zeit bei bestimmten Temperaturen gehalten werden, dann zur Fixierung des Zustandes von jener Temperatur abgeschreckt und mikroskopisch auf das Vorhandensein einer oder zweier Kristallarten untersucht werden. Die sich ausscheidende Kristallart wird natürlich nur in geringer Menge auftreten.

Abb. 196 gibt die Löslichkeitskurve des Ag in Al[1]), es handelt sich hier um die Gleichgewichte der Mischkristalle mit der Kristallart $AlAg_2$, und Abb. 197 die des Cu in Ag[2]), es handelt sich hier um die Gleichgewichte der Ag- und Cu-reichen Mischkristalle. Die Kreise weisen darauf hin, daß die von der ihnen entsprechenden Temperatur abgeschreckten Legierungen nur aus einer Art in sich und untereinander homogener Kristallite bestanden, die Kreuze darauf, daß in den ursprünglich homogenen Kristalliten sich Ausscheidungen gebildet hatten. Nachdem die Legierungen von der betreffenden eutektischen Temperatur abgeschreckt und als homogen erkannt waren, wurden sie nochmals auf jene Temperatur gebracht und darauf langsam oder schnell auf die Temperaturen der Kreise oder Kreuze abgekühlt, eine Zeit bei diesen Temperaturen belassen, abgeschreckt und mikroskopiert.

Abb. 197.
Löslichkeit von Cu in Ag

Die Verteilung und Form der Ausscheidungen aus einem übersättigten Mischkristall (Al mit 0,7% Cu) nach M. Hansen gibt die Abb. 198 wieder. Die Legierung war zuerst 11 Tage auf 540° erhitzt und darauf abgeschreckt. In diesem Zustande waren ihre Kristallite mikroskopisch homogen. Nach zweiwöchentlichem Erhitzen auf 200° wurden ihre geätzten Anschliffe photographiert Bei 100facher Vergrößerung erkennt man im Kristalliten links Reihen staubartiger Ausscheidungen in einer Grundmasse, in der die noch feineren Ausscheidungen nicht gleichmäßig verteilt sind, der Kristallit rechts unten enthält auffallend viel weniger Ausscheidungen. Bei 1500facher Vergrößerung ist die nadelartige Form der Ausscheidungen gut zu erkennen, jede dunkle Nadel ist von einem Hof umgeben, der frei ist von den staubartigen Ausscheidungen, welche in der Grundmasse verteilt sind. Es scheint, daß infolge von Temperatur-

[1]) M. Hansen, Mitt. deutsch. Materialprüfungsanstalten 5 (1929), 31.
[2]) M. Hansen, Mitt. deutsch. Materialprüfungsanstalten 10 (1930), 31.

schwankungen die größeren Ausscheidungen auf Kosten der ganz feinen gewachsen sind.

Aus der Form der Ausscheidungen ist ihre Entstehungsgeschichte nicht deutlich zu erkennen. In den homogenen, am Fremdmetall armen Mischkristallen sind die Atome des Fremdmetalls regellos verteilt. Vor der Ausscheidung werden die Fremdatome sich auf bestimmten Gittergeraden sammeln müssen, und wenn eine hinreichende Zahl von benachbarten Gittergeraden fast nur mit Fremd-

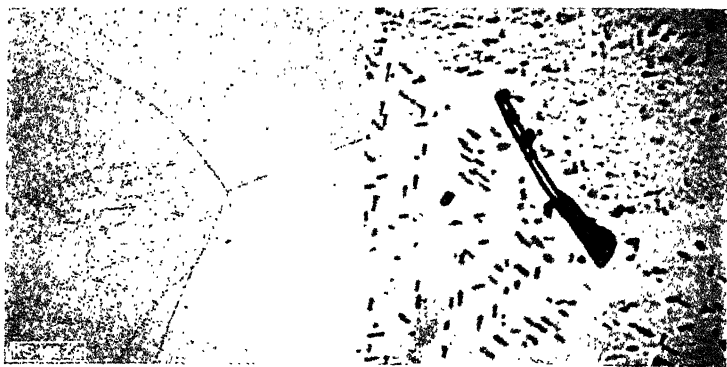



Abb. 198.
Kupfer-Aluminiumlegierung mit 0,70% Cu. Während 11 Tagen auf 450° erhitzt, abgeschreckt und darauf 2 Wochen bei 200° angelassen
links: vergr. 100 × rechts: vergr. 1500 ×

atomen besetzt ist, so erfolgt die Ausscheidung, die Bildung der neuen Kristalle, wahrscheinlich in Form sehr dünner Nadeln, welche dann bei der erhöhten Temperatur schrumpfen.

## Die Form der Löslichkeitskurven[1])

Mit Hilfe des thermodynamischen Potentials kann gezeigt werden, daß für den Gehalt an Fremdmetall, $x$, eines gesättigten Mischkristalles in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ die Gleichung gilt:

$$\log x = \frac{a}{T} + b\,,$$

wo $b$ und $a$ konstante Größen sind, und $a$ proportional der Mischungswärme ist. Die Bedingungen, unter denen diese Gleichung zutreffen

[1]) G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 281.

muß, sind: 1. Die Konzentration $x$ darf nicht zu groß sein, und 2. die Zusammensetzung der anderen Kristallart, mit der der gesättigte Mischkristall im Gleichgewicht ist, darf sich mit der Temperatur nicht ändern. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß die Gleichung den Verlauf der Löslichkeitskurve auch dann gut wiedergibt, wenn diese Bedingungen nicht streng erfüllt sind.

In den folgenden Tabellen sind für vier binäre Löslichkeitskurven die gefundenen und die berechneten $x$-Werte zusammengestellt.

Kobalt in Kupfer

$$\log x = -\frac{2269}{T} + 2{,}343$$

| $t^0$ | $x$ (Gew.-% Co) | | |
|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | $\Delta$ |
| 1070 | 4,51 | 4,50 | + 0,01 |
| 1010 | 3,75 | 3,75 | 0,00 |
| 945 | 3,07 | 3,01 | + 0,06 |
| 845 | 2,00 | 2,03 | − 0,03 |
| 755 | 1,40 | 1,36 | + 0,04 |
| 645 | 0,71 | 0,75 | − 0,04 |
| 545 | 0,33 | 0,37 | − 0,04 |
| 442 | 0,22 | 0,15 | + 0,07 |
| 20 | — | $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ | — |

Kupfer in Aluminium

$$\log x = -\frac{1995}{T} + 2{,}846$$

| $t^0$ | $x$ (Mol-% $CuAl_2$) | | |
|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | $\Delta$ |
| 548 | 2,62 | 2,62 | 0,00 |
| 500 | 1,87 | 1,85 | + 0,02 |
| 450 | 1,15 | 1,24 | − 0,09 |
| 400 | 0,79 | 0,76 | + 0,03 |
| 350 | 0,39 | 0,44 | − 0,05 |
| 300 | 0,32 | 0,23 | + 0,09 |
| 200 | 0,24 | 0,042 | + 0,2 |
| 20 | — | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ | — |

Kupfer in Silber

$$\log x = -\frac{1130}{T} + 1{,}994$$

| $t^0$ | $x$ (Gew.-% Cu) | | |
|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | $\Delta$ |
| 750 | 7,93 (1,10) | 7,80 | + 0,13 |
| 650 | 5,83 (0,55) | 5,89 | − 0,06 |
| 500 | 3,09 (1,08) | 3,43 | − 0,34 |
| 400 | 2,25 (0,61) | 2,07 | + 0,18 |
| 300 | 1,63 (0,62) | 1,10 | + 0,53 |
| 200 | 1,63 (0,62) | 0,50 | + 1,13 |
| 20 | — | 0,014 | — |

Kohlenstoff in Eisen

$$\log x = -\frac{1057}{T} + 1{,}673$$

| $t^0$ | $x$ (Mol-% $Fe_3C$) | | |
|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | $\Delta$ |
| 1070 | 7,83 | 7,71 | + 0,12 |
| 945 | 6,15 | 6,37 | − 0,22 |
| 900 | 5,84 | 5,92 | − 0,08 |
| 840 | 5,25 | 5,28 | − 0,03 |
| 710 | 4,06 | 3,94 | + 0,12 |

### Die Temperatur, unterhalb der sich das Gleichgewicht nicht mehr einstellt

Bei tieferen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht zwischen den $A$-reichen Mischkristallen und den $B$-Kristallen so langsam ein, daß die Löslichkeit von $B$ im $A$-reichen Mischkristall praktisch unabhängig von der Temperatur erscheint. Die experimentell bestimmte Löslichkeitskurve besteht also aus zwei Stücken, aus einem

Teile $b$—$c$, der die wahren Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur angibt, und einer Senkrechten $d$—$c$ (Abb. 199).

Die Temperatur $t_u$, bei der sich die beiden Linien $b$—$c$ und $d$—$c$ schneiden, ist diejenige, unterhalb der die Einstellung des Gleichgewichtes nicht mehr abzuwarten ist. Da die Löslichkeitskurve $a$—$b$ sehr steil verläuft, so kann aus dem $(x, t)$-Diagramm diese Temperatur $t_u$ nur sehr angenähert ermittelt werden. Viel genauer ist das in dem Diagramm $\left(\log x, \frac{1}{T}\right)$, Abb. 200, möglich, in dem die Werte $\frac{1}{T}$ auf der Ordinate so aufgetragen sind, daß mit wachsendem Abstande von $A$ die Temperatur $T$ zunimmt.

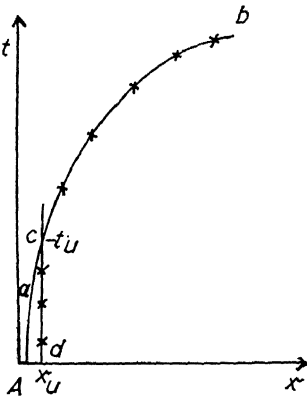



Abb. 199.
Löslichkeitskurve

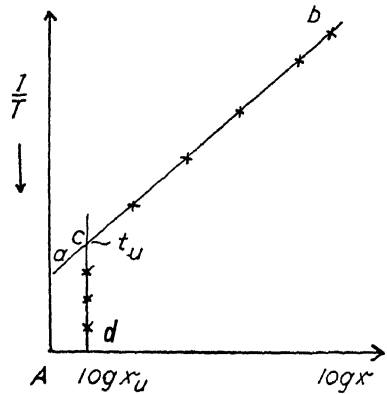



Abb. 200.
Logarithmische Löslichkeitskurve

Wenn bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht sich nicht mehr hinreichend schnell einstellt, so liegen die Löslichkeiten alle bei der Konzentration $x_u$, welche der tiefsten Temperatur entspricht, bei der sich das Gleichgewicht in der zur Verfügung stehenden Zeit noch einstellt. Der Schnittpunkt der Geraden $b$—$c$ und $c$—$d$ (Abb. 200) entspricht der Temperatur $t_u$.

Es ist von Interesse, die Temperaturen $t_u$ mit denen des Beginnes des Kornwachstums $t_k$ des Lösungsmetalles $A$ zu vergleichen, denn die Ausscheidung aus dem übersättigten $A$-reichen Mischkristall und die Korngrenzenverschiebung bei seiner Rekristallisation haben beide zur Voraussetzung, daß der Platzwechsel der Atome in ihren Gittern schon ein ziemlich lebhafter ist.

Tabelle 12

| Lösungsmetall A | Gelöst B | $x_u$ Gew.-% B | $t_u$ °C | $t_k$ °C |
|---|---|---|---|---|
| Al | Si | 0,05 | 269 | 200—240 |
| | Cu | 0,55 | 305 | |
| | Ag | 0,45 | 250 | |
| | $Mg_2Si$[3]) | 0,52 | 210 | |
| | Mg[2]) | 4,0 | 260 | |
| Mg | Zn[1]) | 1,8 | 171 | 150 |
| α-Fe | C[4]) | 0,005 | 523 | 520 |
| Cu | α-Fe | 0,14 | 630 | 200 |
| | Co | 0,26 | 483 | |
| | Si[5]) | 4,25 | 460 | |
| Ag | Cu | 1,32 | 354 | 200 |
| | Ni | 0,012 | 480 | |

Aus Tabelle 12 ist zu ersehen, daß die Temperatur der Ausscheidung $t_u$ beim Eisen, Magnesium und auch beim Aluminium mit der des Beginns des Kornwachstums $t_k$ fast übereinstimmt, dagegen liegen die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung aus Kupfer und Silber viel höher als die Temperatur des Beginns ihres Kornwachstums, und auch viel höher als die der beginnenden Gasabgabe bei der Rekristallisation. Wenn die Ausscheidung des gelösten Metalles nur abhängig vom Platzwechsel des Lösungsmetalles ist, so sollte die Temperatur des Beginns der Ausscheidung für verschiedene im Metall gelöste Stoffe dieselbe sein. Das trifft auch bei den im Aluminium gelösten Stoffen annähernd zu, nicht bei den im Kupfer und im Silber gelösten.

Die Temperatur $t_u$ ist auch für die Ausscheidungshärtung von Bedeutung, bei ihr beginnt die Enthärtung nach einer gewissen Zeit durch mikroskopisch nachweisbare Ausscheidungen, während die Sammlung der Fremdatome auf bestimmten Gittergeraden und die dadurch bedingte Verfestigung noch bei erheblich tieferen Temperaturen merklich ist, wie beim Al–Cu und beim Fe–C noch unter 20°.

[1]) W. Schmidt u. M. Hansen, Z. Metallk. **19** (1927), 454.

[2]) E. H. Dix u. F. Keller, ref. Z. Metallk. **21** (1929), 205.

[3]) D. Hanson u. M. L. V. Gayler, Journ. Inst. of Met., **26** (1921), 321 und M. Haas u. H. Hecker, Z. Metallk. **21** (1929), 166.

[4]) W. Köster, Arch. f. Eisenhüttenwesen **2** (1929), 503.

[5]) C. A. Smith, Journ. Inst. of Met. **40** (1928), Vorb. Nr. 476; ref. Z. Metallk. **21** (1929), 102.

# B. Die Flächen des Wärmeinhaltes binärer Mischungen

Die Flächen, welche den Wärmeinhalt eines Gemenges zweier Stoffe im flüssigen und kristallinischen Zustande in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Mischung darstellen, sind aus vier Arten von Flächen zusammengesetzt, denen der vollständig flüssigen Mischungen, denen der vollständig kristallisierten Konglomerate und den Flächen, welche sich auf den Wärmeinhalt von Gemengen flüssiger Mischungen mit einer oder zwei Kristallarten beziehen. Über die Gestalt dieser Teilflächen orientieren wir uns an ihren Schnitten senkrecht zur Temperatur- und Konzentrationsachse.

Die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten ist im Vergleich zu ihrer Kristallisationswärme in der Regel zu vernachlässigen. Die Schnitte durch die Fläche des Wärmeinhaltes senkrecht zur Temperaturachse sind, wenn die Mischungswärme Null ist, gerade Linien.

Wenn die spezifische Wärme der beiden Komponenten im flüssigen Zustande von der Temperatur unabhängig ist, oder ihr langsames Ansteigen mit der Temperatur innerhalb des in Frage kommenden Temperaturintervalles zwischen dem höchsten Schmelzpunkte und dem tiefsten eutektischen Punkte zu vernachlässigen ist, so sind auch die Schnitte senkrecht zur Konzentrationsachse durch die Wärmefläche der flüssigen Mischungen Geraden. Die Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen entsteht, wenn diese vereinfachenden Annahmen zutreffen, durch Gleiten einer Geraden auf den beiden Isobaren des Wärmeinhalts der flüssigen Komponenten; die Projektion dieser Geraden auf die Konzentrations-Temperaturebene ist immer senkrecht zur Temperaturachse gerichtet. Wenn die spezifischen Wärmen der beiden flüssigen Komponenten verschieden sind, so entsteht durch diese Bewegung die Fläche eines hyperbolischen Paraboloids. Die Schnitte senkrecht zur Achse des Wärmeinhalts sind dann hyperbolische Kurven. Wenn die beiden spezifischen Wärmen einander gleich sind, so werden auch diese Schnitte senkrecht zur Achse des Wärmeinhalts Geraden, und die Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen wird eine Ebene.

Über die Form der Wärmeflächen der vollständig kristallisierten Konglomerate ergibt sich folgendes:

Für Mischkristalle gilt, nach den von E. SOMMERFELD[1]) untersuchten Fällen zu urteilen, ebenfalls die Regel, daß die Mischungswärme gegenüber der Schmelzwärme vernachlässigt werden kann. Bei konstanter Temperatur wird sich also auch hier der Wärmeinhalt linear mit der Konzentration ändern. Wenn die Mischungswärme bei der Bildung von Mischkristallen verschwindend klein ist, so wird auf den Isothermen des Wärmeinhalts bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalls ein Knick nicht zu finden sein. Eine Isotherme wird dann über das ganze Konzentrationsgebiet, das der Mischkristalle und das zweier Kristallarten, durch eine Gerade dargestellt, da der Wärmeinhalt von Kristallkonglomeraten, die aus zwei Kristallarten bestehen, immer eine lineare Funktion der Zusammensetzung sein wird.

Wenn nach H. KOPP der Wärmeinhalt einer kristallisierten Verbindung gleich ist der Summe der Wärmeinhalte der in ihr enthaltenen Komponenten, so wird auf den Isothermen des Wärmeinhalts bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Knick nicht auftreten. Der Wärmeinhalt der kristallisierten Konglomerate würde also, gleichgültig, ob in denselben Verbindungen oder Mischkristalle oder nur die reinen Komponenten auftreten, bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Konzentration sein. Die Fläche des Wärmeinhalts des vollständig kristallisierten Konglomerates würde also unter jenen Voraussetzungen durch Gleiten einer Geraden auf den beiden Isobaren des Wärmeinhaltes der beiden Komponenten entstehen, wobei während ihrer gleitenden Bewegung ihre Projektion auf die Temperatur-Konzentrationsebene immer senkrecht zur Temperaturachse gerichtet ist. Sind die Isobaren des Wärmeinhaltes der beiden Komponenten Geraden, ihre spezifischen Wärmen also unabhängig von der Temperatur, so ist die durch das Gleiten entstandene Fläche wiederum ein hyperbolisches Paraboloid.

Der Winkel, unter dem die Isobare des Wärmeinhaltes einer flüssigen Komponente oder Verbindung zur Temperaturachse geneigt ist, ist stets größer als der entsprechende Winkel für die kristallisierte Komponente oder Verbindung. Denn die spezifische Wärme ist für einheitliche Stoffe im flüssigen Zustande bei derselben Temperatur stets größer als die spezifische Wärme des kri-

[1]) E. SOMMERFELD, Neues Jahrb. f. Miner. u. Geol. Beilageband 13 (1900), 435.

stallisierten Stoffes.[1]) Daß diese Regel auch für Mischungen gilt, ist sehr wahrscheinlich.

Die Flächen, deren Punkte den Wärmeinhalt der im Gleichgewicht befindlichen Gemenge einer Kristallart mit einer Flüssigkeit darstellen, kann man sich ebenfalls immer durch Gleiten einer Geraden entstanden denken. Diese Gerade gleitet auf zwei Raumkurven: der Kurve, auf der sich der Wärmeinhalt der betreffenden Kristallart mit der Temperatur ändert, und einer Kurve auf der Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen, nämlich der Verbindungslinie ihrer Schnittpunkte mit den Senkrechten, die auf der Konzentrations-Temperaturebene in den Punkten der Kurve des Gleichgewichtes des betreffenden Kristalls mit einer Schmelze errichtet sind. Beim Gleiten bewegt sich die Gerade in der Weise im Raum, daß ihre Projektion auf der Konzentrations-Temperaturebene beständig senkrecht auf der Temperaturachse steht. Bei konstanter Temperatur ändert sich der Wärmeinhalt der Gemenge einer Kristallart und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit linear mit der Gesamtzusammensetzung vom Wärmeinhalt des Kristalls bis zum Wärmeinhalt der Flüssigkeit, und da das für jede Temperatur gilt, so entsteht die Fläche des Wärmeinhalts dieser Gemenge in der beschriebenen Weise.[2])

Bei der eutektischen Kristallisation ändert sich der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Trägt man die Differenzen des Wärmeinhalts zu Beginn der eutektischen Kristallisation und am Ende derselben in Abhängigkeit von der Konzentration senkrecht zur $x, t$-Ebene auf, so bildet die Gesamtheit dieser Differenzen ein Dreieck, dessen untere Seite mit der geraden Isotherme der aus zwei Kristallarten bestehenden Konglomerate zusammenfällt, und dessen beide anderen Seiten mit je zwei in der beschriebenen Art gleitenden Geraden tiefster (z. B. Abb. 205, Linie $d\,b_1$ und $c\,e_1$), eventuell auch höchster (z. B. Abb. 205, Linie $d\,e$ und Abb. 215, Linie $c\,d$) Temperatur identisch sind.

Diese allgemeinen Regeln wollen wir nun zur Konstruktion der Wärmeflächen für die speziellen Flächen verwerten. Neben der Photographie des Modells der Fläche des Wärmeinhalts findet man das Zustandsdiagramm auf der Temperatur-Konzentrationsebene ($t, x$);

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 41, in 2. Auflage unter dem Titel: Aggregatzustände, Leipzig, L. Voss, 1923.

[2]) Vgl. hierüber R. Hollmann, Ann. Phys. [4] 13 (1904), 325.

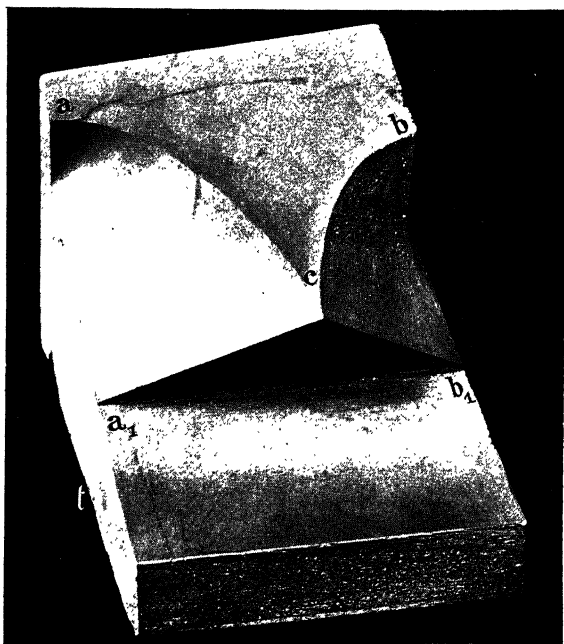



Abb. 201.
Flächen des Wäımeinhalts zu Diagramm 1

auf den beiden einander entsprechenden Abbildungen sind die Hauptpunkte mit denselben Buchstaben bezeichnet, wodurch der Einblick in die Beziehungen des Zustandsdiagramms zur Wärmefläche erleichtert wird.

1. Die Fläche des Wärmeinhalts für den Fall, daß die flüssigen Komponenten $A$ und $B$ in allen Verhältnissen mischbar sind, während ihre Kristalle sich nicht mischen, gibt Abb. 201. Das Zustandsdiagramm auf der $x, t$-Ebene ist in Abb. 202 dargestellt. Für diesen Fall ist nicht nur die Existenz der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation, $a\,c$ und $b\,c$, sondern auch die diskontinuierliche Änderung des

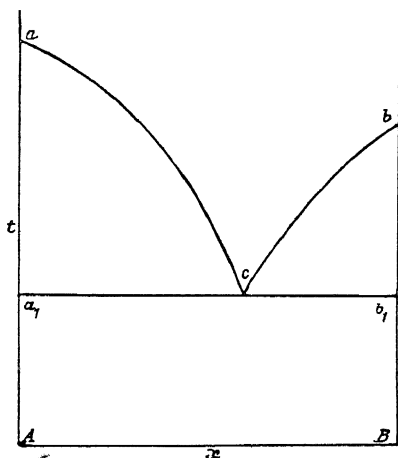
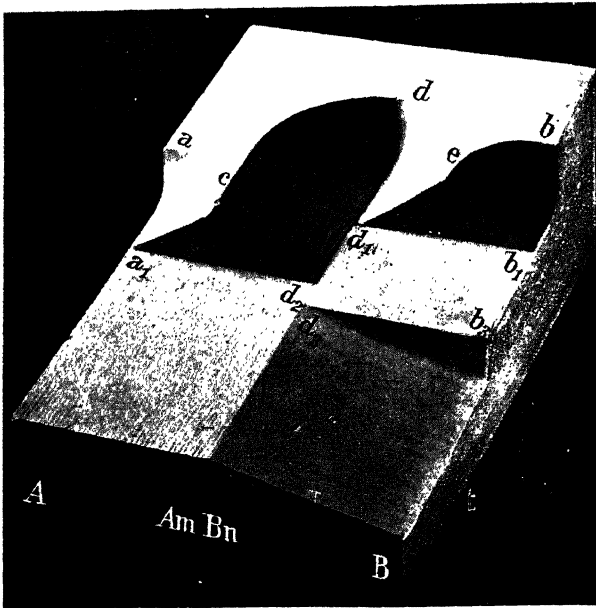



Abb. 202.
Diagramm 1

Abb. 203.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 2

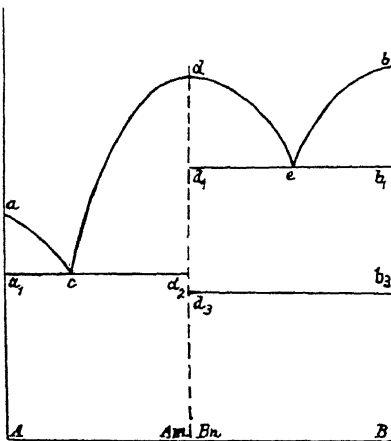



Abb. 204.
Diagramm 2

Wärmeinhalts bei der eutektischen Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration charakteristisch. Die Fläche $acb$ gibt den Wärmeinhalt der flüssigen Mischungen wieder, die Fläche $a_1 c a$ bezieht sich auf den Wärmeinhalt der Gemenge von $A$-Kristallen und Schmelzen, mit denen die $A$-Kristalle bei den Temperaturen der Kurve $a\,c$ im Gleichgewicht sind. Eine analoge Bedeutung hat die Fläche $b_1 c\, b$. Die nach vorn gerichtete Ebene, in der die eutektische Horizontale $a_1 b_1$ liegt, gibt den Wärmeinhalt der Gemenge von $A$- und $B$-Kristallen an. Die senkrechten Abstände der Geraden $a_1 c$ und $b_1 c$ von der Geraden $a_1 b_1$, Abb. 201, geben die Änderungen des Wärmeinhalts bei der eutektischen Kristalli-

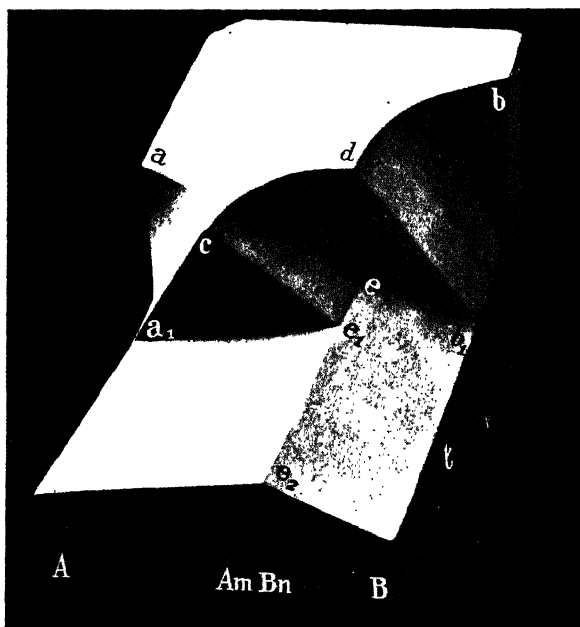



Abb. 205.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 3

sation wieder, und zwar für die Gewichtseinheit der verschiedenen Mischungen.

2. Wenn die beiden Komponenten eine Verbindung $A_m B_n$ bilden, welche zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, so wird die Fläche des Wärmeinhalts durch Abb. 203 und das Zustandsdiagramm durch Abb. 204 dargestellt. Beim Schmelzpunkt der Verbindung $A_m B_n$ ändert sich, wie bei der reinen Komponente, der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nicht nur durch die Lage des Maximums auf der Kurve des Beginns der Kristallisation von $A_m B_n$ bestimmt, sondern noch schärfer dadurch, daß bei der Konzentration $A_m B_n$ die Wärmemengen der eutektischen Kristallisation der eutektischen

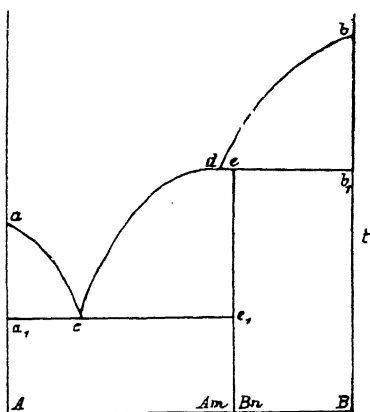



Abb. 206.
Diagramm 3

Schmelzen $c$ und $e$ Null werden. Ferner ist hier die Annahme gemacht, daß die Komponente $B$ bei $b_3$ einen Umwandlungspunkt hat. Bei dieser Temperatur ändert sich der Wärmeinhalt von $B$ diskontinuierlich, und diese Änderung wird man in allen Konglomeraten, welche die Kristallart $B$ enthalten, wiederfinden. Der Betrag dieser diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts wird bei der Konzentration $B$ seinen höchsten Wert haben und bei der Konzentration $A_m B_n$ Null werden. Im Modell Abb. 203 ist der Wärmeinhalt der Verbindung $A_m B_n$ etwas größer angenommen worden, als er sich nach der Kopp'schen Regel ergeben würde.

3. Es kommt nicht selten vor, daß die Verbindung $A_m B_n$ nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, sondern in die Kristallart $B$ und eine Schmelze von der Zusammensetzung $d$ zerfällt. Bei der Abkühlung bildet sich dann wieder aus $B$ und $d$ die Verbindung bei ihrer Schmelztemperatur. Das Modell Abb. 205 bezieht sich auf diesen Fall. Die Horizontale $d\,e\,b_1$ (Abb. 206) ist die Projektion des Dreiecks $d\,e\,b_1$, welches senkrecht auf der $x, t$-Ebene und senkrecht zur $t$-Achse steht. Die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhalts, welche bei dieser Temperatur durch die Reaktion von $B$ mit $d$ unter Bildung von $A_m B_n$ eintreten, werden durch die Abstände der beiden Dreiecksseiten $d\,e$ und $e\,b_1$ von der Dreiecksseite $d\,b_1$ in der Richtung der Wärmeachse gegeben. Der größte von diesen Werten liegt bei der Konzentration $A_m B_n$. Die Fläche $e\,d\,c\,e_1$ entsteht, wie die anderen Flächen des Wärmeinhalts eines Gemenges einer Kristallart und einer Reihe flüssiger Mischungen, durch Gleiten einer Geraden, $d\,e$ $(c\,e_1)$, welche einerseits die Raumkurve $c\,d$ und anderseits die Gerade $c\,e_1$ berührt. Der Eckpunkt $e$ des Dreiecks $d\,e\,b_1$ muß bei der Zusammensetzung der Verbindung $A_m B_n$ liegen, weil das eine Ende der Geraden $d\,e$ auf der Geraden $e\,e_1$ gleitet, welche der Zusammensetzung $A_m B_n$ entspricht.

Bei der Ausführung dieses Modells ist die Annahme gemacht, daß bei derselben Temperatur der Wärmeinhalt der Verbindung größer ist, als sich derselbe aus dem Wärmeinhalt ihrer Komponenten nach der Mischungsregel berechnet. Infolgedessen schneiden sich die beiden Ebenen des Wärmeinhalts der kristallisierten Konglomerate, welche aus $A$ und $A_m B_n$ und aus $A_m B_n$ und $B$ bestehen, in der Geraden $e_1\,e_2$.

4. Die geschmolzenen Komponenten $A$ und $B$ sind in einem gewissen Temperaturintervall nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar, aus den flüssigen Mischungen kristallisieren reines $A$

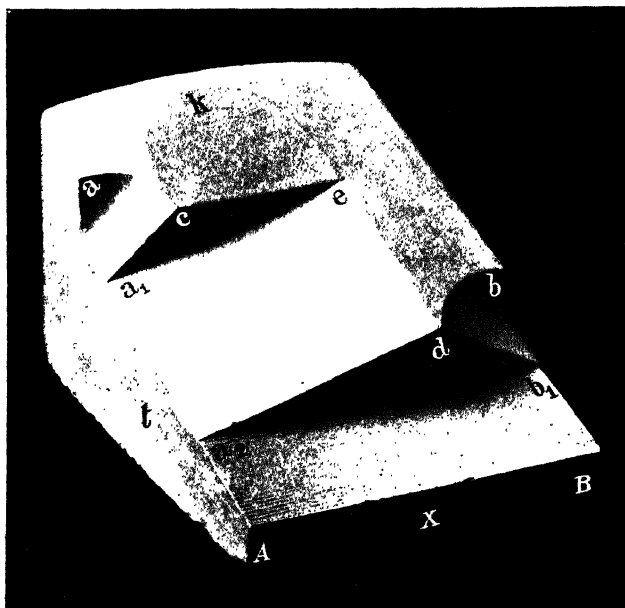



Abb. 207.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 4

und $B$, eine kristallisierende Verbindung tritt nicht auf (Abb. 207 und 208). Wenn die Mischungswärme von flüssigem $A$ und $B$ durchweg Null ist, so wird der Teil der Wärmefläche, welcher sich auf die heterogenen Flüssigkeitsgemische bezieht, in die Wärmefläche der homogenen Mischungen fallen. Um diese beiden Teile der Wärmefläche der flüssigen Mischungen zu unterscheiden, ist hier die Mischungswärme im flüssigen Zustande nicht vernachlässigt. Errichtet man in den Punkten der Kurve $c\,k\,e$ (Abb. 208) Senkrechte,

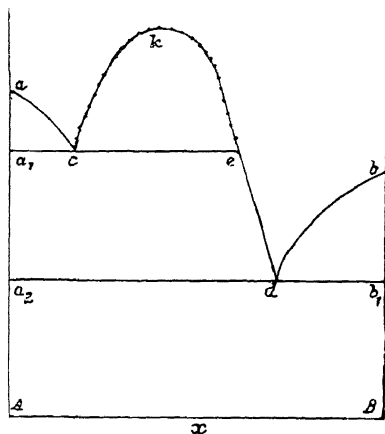



Abb. 208.
Diagramm 4

so stellen ihre Schnittpunkte mit der Fläche des Wärmeinhalts die Raumkurve $c\,k\,e$ (Abb. 207) dar. Läßt man auf der so entstandenen räumlichen Kurve eine Gerade, deren Endpunkte je einen Ast dieser Kurve berühren, so gleiten, daß ihre Projektion auf die

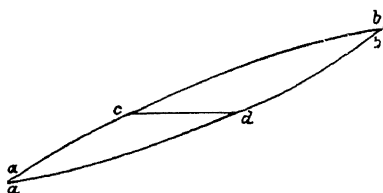
Abb. 209.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 6a

$x, t$-Ebene immer senkrecht zur $t$-Achse gerichtet ist, so erhält man eine Fläche, welche von der Kurve $c\,k\,e$ begrenzt ist. Diese Wärmefläche der heterogenen Mischungen ist eine Ebene, wenn die Kurve $c\,k\,e$ in einer Ebene liegt. Das wird nur in erster Annäherung zutreffen; in dem gewählten Maßstabe der Darstellung wird sich aber die Fläche $c\,k\,e$ von einer Ebene häufig nicht merklich unterscheiden. Die Isothermen der Wärmefläche homogener Mischungen sind jedenfalls in der Nähe der räumlichen Kurve $c\,k\,e$ konkav zur $x, t$-Ebene gekrümmt, denn nur bei dieser Form wird dem Prinzip von Le Chatelier genügt. Der Wärmeinhalt der unterkühlten homogenen Mischungen ist dann bei derselben Temperatur größer als der Wärmeinhalt des heterogenen Gemenges, und bei der Entmischung wird während der Abkühlung Wärme frei.

Abb. 210.
Diagramm 6a

Die Änderung des Wärmeinhalts bei der Temperatur der Horizontalen $a_1\,c\,e$ (Abb. 208) ist für die Lösung $c$ am größten von allen Lösungen, aus denen $A$ in Gegenwart zweier flüssiger Schichten kristallisiert, und wird bei reinem $A$ und bei der Konzentration der zweiten Flüssigkeitsschicht, $e$, Null. Hierdurch sind die Konzentrationen der beiden Flüssigkeitsschichten $c$ und $e$, welche mit

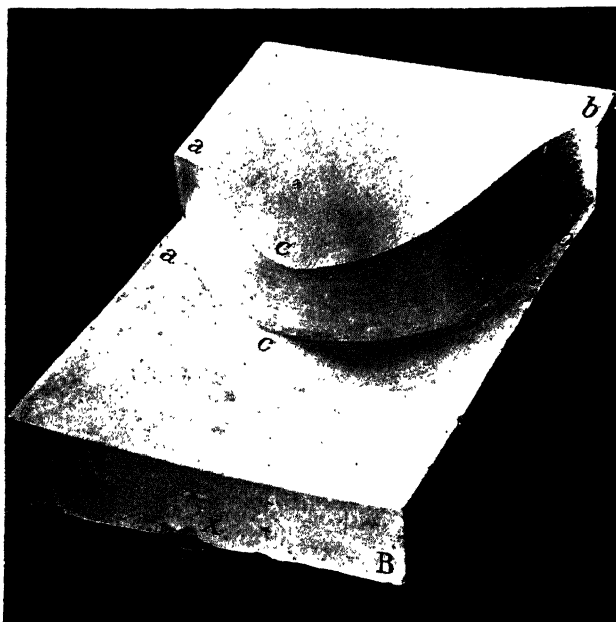
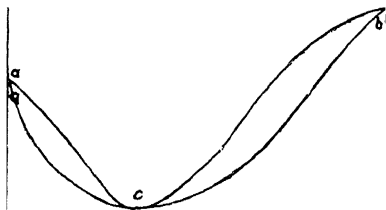



Abb. 211.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 6c

Abb. 212.
Diagramm 6c

dem Kristall $A$ im Gleichgewichte sind, bestimmt. Die Abhängigkeit der diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts bei der eutektischen Kristallisation auf der Geraden $a_2\,b_1$ von der Konzentration ist dieselbe wie im Falle 1.

5. Die Kristallisation binärer Schmelzen zu lückenlosen Reihen von Mischkristallen und solchen mit Lücken hat bekanntlich H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) klargelegt. Die Kenntnis dieser grundlegenden Abhandlung vorausgesetzt, können wir uns betreffs des Wärmeinhalts dieser Systeme kurz fassen.

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. phys. Chem. **30** (1899), 385.

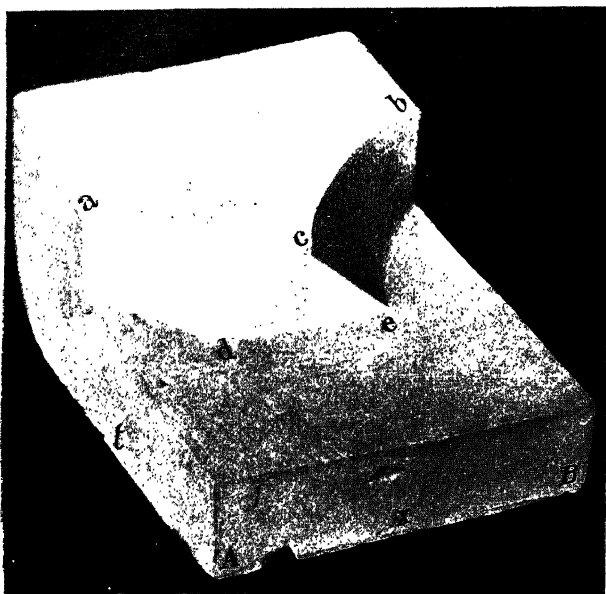



Abb. 213.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 7

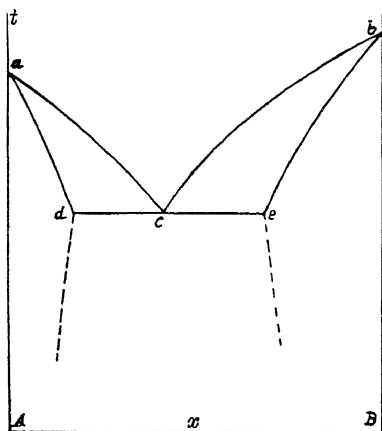



Abb. 214.
Diagramm 7

Das Modell, Abb. 209, und das Zustandsdiagramm, Abb. 210, beziehen sich auf den Fall der Kristallisation einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen, bei dem die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der Mischungen zwischen denen der Komponenten liegen. Die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation, $a\,c\,b$ und $a\,d\,b$, trennen das Feld heterogenen Gleichgewichtes von den Feldern homogener Flüssigkeiten und homogener Kristallkonglomerate. Die Fläche des Wärmeinhalts in diesem Gebiet entsteht in folgender Weise. Man errichtet in den Punkten der Kurve $acb$, Abb. 210, Senkrechte zur $x, t$-Ebene; die Schnittpunkte dieser Senkrechten mit der Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen ergeben die Raumkurve $a\,c\,b$

Abb. 209. In ganz analoger Weise entsteht die Raumkurve *a d b*. Läßt man nun eine Gerade auf den beiden Kurven *a c b* und *a d b* (Abb. 209) in der Weise gleiten, daß während ihrer Bewegung ihre Projektion auf der $x, t$-Ebene stets senkrecht zur $t$-Achse gerichtet ist, so entsteht die gesuchte Fläche *acbbda*, Abb. 209.

Diese Wärmefläche ist der Volumenfläche, welche für diesen Fall schon früher[1]) konstruiert ist, ganz ähnlich. Überhaupt können die Flächen des Wärmeinhalts auch dazu dienen, um sich über die entsprechende Volumenfläche zu informieren, wenn die in dem Systeme auftretenden Kristallarten unter Volumenvergrößerung schmelzen. Der Annahme, daß die Mischungswärme Null und daß die spezifische Wärme unabhängig von der Temperatur ist, entsprechen die analogen Annahmen, daß die Volumenänderung bei der Mischung Null ist, und daß der Ausdehnungskoeffizient sich mit der Temperatur nicht ändert.

6. Die Wärmefläche für den Fall einer lückenlosen Mischkristallreihe, bei der die Kurve des Beginns der Kristallisation ein Minimum hat, ist in Abb. 211 und 212 dargestellt. Im Minimum der Kurve des Beginns der Kristallisation ändert sich wie bei den Komponenten der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Im entsprechenden Fall, in dem ein Maximum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation vorhanden ist, liegen die Verhältnisse ganz analog.

7. Beim Auftreten einer Mischungslücke sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die Kurven des Beginns der Kristallisation fallen entweder von den Schmelzpunkten der Komponenten zu einem eutektischen Punkt (Typus 5, Roozeboom), oder sie verlaufen in der Richtung der Verbindungslinie der Schmelzpunkte der Komponenten (Typus 4, Roozeboom).

Beim Typus 5 Roozebooms liegen die Verhältnisse, wie es das Modell Abb. 213 und das Zustandsdiagramm Abb. 214 beschreiben. Die Mischungslücke bei der Temperatur des eutektischen Punktes *c* ist dadurch bestimmt, daß die lotrechten Abstände der beiden Dreiecksseiten *d c* und *e c* von der Seite *d e* in den Punkten *d* und *e* Null werden. Die Grenzen der Mischungslücke bei tieferen Temperaturen sind auf der Wärmefläche nicht angedeutet.

8. Abb. 215 und 216 geben die Wärmefläche und das Zustandsdiagramm für den zweiten Fall. Bei der Temperatur der Horizontalen *c d e* (Abb. 216) bildet sich bei Wärmeentziehung aus der Schmelze *c* und dem Mischkristall *e* der Mischkristall *d*. Die

---

[1]) R. Hollmann, Ann. Phys. [4] **13** (1904), 325.

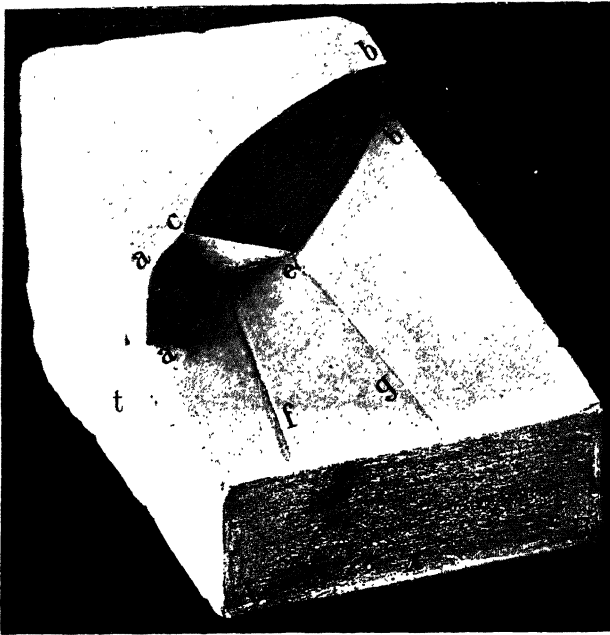



Abb. 215.
Flächen des Wärmeinhalts zu Diagramm 8

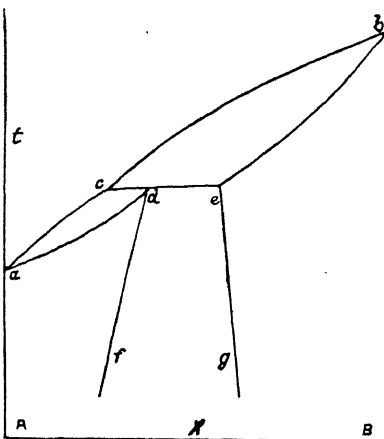



Abb. 216.
Diagramm 8

diskontinuierlichen Wärmeänderungen, welche diese Reaktion begleiten, sind durch die Abstände der Geraden *c e* von den beiden Dreiecksseiten *c d* und *d e* parallel der Wärmeachse gegeben. Diese Wärmeänderungen haben ihren höchsten Wert im Punkte *d* und werden in den Punkten *c* und *e* Null. Die beiden Kurven *d f* und *e g* sind die Grenzen der Mischungslücke, welche sich mit abnehmender Temperatur vergrößert. Ist die Bildungswärme der Mischkristalle nicht zu vernachlässigen, so liegt die Wärmefläche der Gemenge beider gesättigten Mischkristalle zwischen den beiden Grenzkurven *d f* und *e g* immer etwas tiefer als die Wärmefläche der in diesem Gebiet instabilen homogenen Mischkristalle.

# C. Die thermische Analyse

Aus den Flächen des Wärmeinhalts können die Änderungen des Wärmeinhalts einer flüssigen Mischung bei ihrer Abkühlung abgeleitet werden. Die Schnittkurven senkrecht zur Konzentrationsachse und parallel zur Temperaturachse durch die Flächen des Wärmeinhalts besitzen Knicke bei den Temperaturen, bei welchen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt, und zweierlei Arten von Diskontinuitäten; die eine derselben, die eutektische, findet sich bei Temperaturen der Ausscheidung zweier Kristallarten und ist einer Reihe von Mischungen gemeinsam; die andere findet sich nur bei vereinzelten Konzentrationen, bei denen die Zusammensetzung einer Kristallart gleich der ihrer Schmelze ist, also bei den Komponenten, bei einem Teil von Verbindungen und bei einem Mischkristall maximalen oder minimalen Schmelzpunktes. Beobachtet man während der Abkühlung der Schmelzen ihre Temperatur, so werden auf ihren Abkühlungskurven, welche die Temperatur der Schmelzen in Abhängigkeit von der Zeit darstellen, bei den Temperaturen der Knicke jener Schnittkurven ebenfalls Knicke auftreten, bei denen die Temperatur langsamer als zuvor sinkt, weil bei der Ausscheidung einer Kristallart Wärme frei wird. Bei den Temperaturen der Diskontinuitäten auf jenen Schnittkurven werden sich auf den Abkühlungskurven Haltepunkte bilden, weil der Wärmeinhalt bei diesen Temperaturen diskontinuierlich abnimmt. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte wird proportional der Größe der diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts sein und daher mit der Zusammensetzung der Schmelze sich in derselben Weise ändern, wie die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhalts. Stellt man die Zeitdauer der Haltepunkte in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dar, so werden ihre Enden auf zwei Seiten eines Dreiecks liegen, dessen Grundlinie die Konzentrationsachse ist. Man braucht also nur für eine hinreichende Anzahl von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung Abkühlungskurven zu beobachten, um sich aus ihnen eine Vorstellung über die Gestalt der Fläche des Wärmeinhalts und damit auch über das dieser Fläche entsprechende Zustandsdiagramm machen zu können. Hierauf beruht ein Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, gesättigter Mischkristalle und doppelt gesättigter flüssiger Lösungen, die mit zwei Kristallarten oder mit einer Kristallart und einer anderen flüssigen Lösung im Gleichgewicht sind.

Ein Beispiel wird genügen, um dieses Verfahren zu illustrieren. In Abb. 217b sind für eine Reihe von flüssigen Mischungen der Stoffe $A$ und $B$ Abkühlungskurven gezeichnet. Fügt man die Temperaturen des Beginns der Kristallisation, die der Knicke auf den Abkühlungskurven, in die Temperatur-Konzentrationsebene des Zustandsdiagramms, Abb. 217a, ein, so erhält man die beiden Kurven $AC$ und $BC$, welche diese Punkte verbinden. Trägt man ferner senkrecht zur Konzentrationsachse, Abb. 217a, die Zeitdauer der Haltepunkte auf, so liegen die Enden der ihnen entsprechenden Senkrechten auf den Seiten des Dreiecks über der Konzentrationsachse $c\,d$. Würde man sich damit begnügen, die Temperaturen des Beginns der Kristallisation zu bestimmen, wie das vor Einführung der thermischen Analyse der Fall war, so könnte ein eventueller Knick auf einer der beiden Kurven $AC$ oder $BC$ leicht übersehen werden. Damit wäre aber auch die Existenz einer Verbin-

Abb. 217.
Abkühlungskurven und Zustandsdiagramm

dung übersehen, wenn es sich nicht um ein Zustandsdiagramm der Art 1 (S. 231), sondern der Art 3 (S. 236) handelt. Vor einem solchen Übersehen wird aber der Beobachter bewahrt, wenn er nicht nur den Beginn, sondern besonders sorgfältig das Ende der Kristallisation berücksichtigt. Da in unserem Falle, Abb. 217, die Zeitdauer der Haltepunkte bei einer und derselben Temperatur nur für die Konzentrationen 0 und 100 verschwindet, die Haltezeiten aber kontinuierlich nach diesen beiden Konzentrationen hin abnehmen und außer jener einen Art von Haltepunkten keine andere auftritt, so ist die Ausscheidung einer Verbindung aus den Schmelzen, auch aus den nicht untersuchten, ausgeschlossen. Die Konzentration

des eutektischen Punktes $C$, der sich als Schnittpunkt der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation ergibt, wird außerdem durch die Lage der Dreiecksspitze kontrolliert. Man darf zum Schluß der in dieser Weise ausgeführten Untersuchung behaupten, daß die beiden Stoffe $A$ und $B$ im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, daß sie keine Verbindung bilden, die sich aus ihren flüssigen Mischungen in Form von Kristallen ausscheidet, und daß die Mischbarkeit von $A$ und $B$ im Kristallzustande praktisch zu vernachlässigen ist.

Über die Bestimmung der Zeitdauer der Haltepunkte ist noch folgendes zu sagen:

Würde man zu jeder Zeit die Temperatur der Schmelze selbst kennen, so würde auf einer solchen Abkühlungskurve, welche die wahren Temperaturen der Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit gibt, dem Zeitpunkt des Endes der Kristallisation ein sehr deutlicher

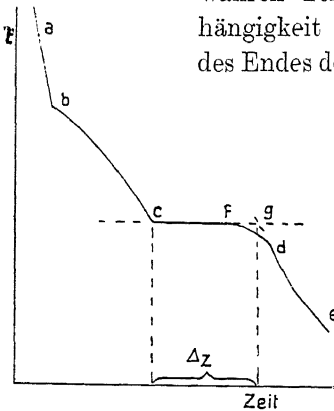



Abb. 218.
Reale Abkühlungskurve

Abb. 219.
Erstarrungsvorgang

Knick entsprechen. Die Zeitdauer, während der sich die Temperatur der Schmelze konstant erhält, wäre dann leicht zu ermitteln, und da unter gleichen Abkühlungsbedingungen gleicher Mengen verschiedener Schmelzen die Zeitdauer der Kristallisation proportional ist den Mengen, welche bei der Temperatur $t_1$ kristallisieren, so könnten durch Bestimmung der Zeitdauer der Kristallisation die Mengen des Eutektikums ermittelt werden, die sich aus den verschiedenen Schmelzen gebildet hat.

Nun findet sich aber auf allen direkt beobachteten Abkühlungskurven zur Zeit des Endes der Kristallisation nicht ein scharfer Knick, sondern die Temperatur beginnt vom Punkte $f$ an (Abb. 218)

zuerst langsam, dann immer schneller bis zum Punkte *d*, dem Wendepunkt der Abkühlungskurve, zu sinken, um schließlich auf dem Kurvenstück *d e* mit abnehmender Geschwindigkeit zu fallen.

Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß zwischen der Temperatur des thermometrischen Apparates, mit dem die Abkühlungskurve aufgenommen wird, und der Temperatur der Schmelzen sich eine Differenz herzustellen beginnt, wenn die Menge der durch diesen Apparat abgeleiteten Wärme durch die demselben zufließende Wärmemenge nicht mehr gedeckt wird. In der Tat beobachtet man, wenn sich die Schmelze im Tiegel *a* (Abb. 219) mit zentrisch eintauchendem Thermometer *b* abkühlt, daß sich sowohl an der Tiegelwand als auch um das Thermometer herum eine Kruste von Kristallen absetzt. Der letzte Rest der Schmelze kristallisiert also im Raume *ccc*, der das Thermometer umgibt. Der Abstand dieses Raumes vom Thermometer hängt von dem Verhältnis der durch das Thermometer und die Tiegelwände strömenden Wärme ab. Behindert man den Wärmeabfluß durch das Thermometer, indem man den oberen Teil desselben erhitzt, so rückt der Raum *c c c* näher zum Thermometer, und die Abrundung der scharfen Ecke *f g d* (Abb. 218) auf der Abkühlungskurve nimmt ebenfalls ab. Je mehr Wärme durch das Thermometer abfließt, und je schlechter das Leitvermögen des Tiegelinhalts ist, um so früher wird die Temperatur zu sinken beginnen, um so mehr verschiebt sich der Punkt *f* auf der Abkühlungskurve, Abb. 218, nach links. Trotzdem die Kristallisation bei konstanter Temperatur mit einer Geschwindigkeit vor sich geht, welche nur durch den Wärmefluß reguliert wird, ergibt die Beobachtung der Temperatur des Thermometers ein langsames Fallen gegen Ende der Kristallisation. Es fragt sich nun, in welcher Weise im realen Falle zu verfahren ist, um die Zeitdauer der Kristallisation zu ermitteln.

Auf den Abkühlungskurven findet sich ein gut definierter Punkt, der Wendepunkt *d*. Oberhalb dieses Wendepunktes ist die Abkühlungskurve konkav, unterhalb desselben konvex zur Zeitachse. Dementsprechend wächst von *f* bis zum Punkte *d* die Abkühlungsgeschwindigkeit und nimmt dann vom Punkte *d* an langsam ab. Das Anwachsen der Abkühlungsgeschwindigkeit hat seinen Grund in dem Umstande, daß die Wärmemenge, welche zum Thermometer strömt, immer kleiner wird, während die abströmende Wärmemenge nahezu konstant ist. Die dann folgende Abnahme der Abkühlungs-

geschwindigkeit wird dadurch bedingt, daß die Temperaturdifferenz zwischen der sich abkühlenden Masse und der Umgebung beständig abnimmt.

Wenn durch das Thermometer keine Wärme abströmen würde, so würde sich die Temperatur desselben konstant erhalten, bis der letzte Rest der Schmelze kristallisiert ist. Dieser letzte Rest würde dann nicht in einem gewissen Abstande, sondern in unmittelbarer Nähe des Thermometers kristallisieren. Um den Zeitpunkt, in dem der letzte Rest der Schmelze kristallisiert, zu bestimmen, braucht man nur die Kurve $de$ nach $g$ hin zu verlängern und den Schnittpunkt dieser Verlängerung mit der Verlängerung der Horizontalen $cf$, also den Punkt $g$, aufzusuchen. Die Differenz der Zeiten der Punkte $g$ und $c$ gibt dann die Zeitdauer der Kristallisation $\Delta z$ für den Fall, daß durch das Thermometer keine Wärme abfließt. Bei gleichen äußeren und inneren Bedingungen der Abkühlung und für gleiche Mengen der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sind die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional den Mengen des Eutektikums. Man hat also in diesem Verfahren eine Methode zur Bestimmung der Menge des Eutektikums.

Um die gleichen Bedingungen der Abkühlung zu realisieren, ist es notwendig, daß die Tiegel gleicher Form immer dasselbe Volumen der Schmelze enthalten, während die übrigen Bedingungen der Abkühlung möglichst gleich zu halten sind. Wenn die Dichten der beiden Komponenten einander gleich sind, so erfüllen gleiche Mengen von Schmelze auch gleiche Volumina. Sind aber die Dichten der beiden Komponenten verschieden, so wird man dieselben so abwägen, daß man gleiche Volumina der Schmelzen erhält. Die für gleiche Volumina der Schmelzen ermittelten Zeiten der Kristallisation $\Delta z$ hat man noch durch die absoluten Gewichte der Schmelzen zu dividieren, um die Zeitdauer der Kristallisation auf gleiche Mengen der Schmelzen zu beziehen; diese Werte sind den Mengen des Eutektikums proportional. Wenn man bei Bestimmung der Abkühlungskurven die Temperatur von je 5 zu 5 oder von je 10 zu 10 Sek. notiert, so wird man die Menge der Schmelze und die Abkühlungsbedingungen so wählen, daß die Zeitdauer der Kristallisation für die eutektischen Schmelzen etwa 100—200 Sek. beträgt. Unter solchen Verhältnissen kann häufig die Zusammensetzung einer Verbindung bis auf 0,2—0,5 Gewichtsprozente festgestellt werden.

## 1. Der Zusammenhang zwischen der Struktur und den thermischen Erscheinungen in Zweistoffsystemen

Die Gesamtheit der thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation flüssiger binärer Mischungen wird durch das Zustandsdiagramm beschrieben. Wer ein solches zu lesen versteht, kann sich sofort die thermischen Erscheinungen nebst den Konzentrationsänderungen bei der Kristallisation ableiten. Dazu kommt, daß man sich auch von der Struktur der erkalteten Konglomerate auf Grund der beobachteten thermischen Erscheinungen oder des Zustandsdiagrammes eine allgemeine Vorstellung machen kann, worauf auch bei der Erläuterung der einzelnen Zustandsdiagramme hingewiesen wurde.

Haltepunkten mit einer maximalen Kristallisationstemperatur und Kristallisationsintervallen entspricht immer eine Zusammensetzung des Konglomerates aus Kristalliten, die unter sich gleichartig sind. Nach einer Kristallisation bei einem Haltepunkt maximaler Temperatur sind die Kristallite immer in sich homogen, nach einer Kristallisation innerhalb eines Kristallisationsintervalles braucht das nicht der Fall zu sein. In der Regel entstehen dann Schichtkristallite, deren Kern im Vergleich zu ihren peripheren Schichten reicher an derjenigen Komponente ist, welche die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht. Durch Erhitzen auf eine Temperatur etwas unterhalb der des Endes der Kristallisation können die Schichtkristallite in der Regel ziemlich schnell, in 1—2 Stunden, homogenisiert werden. Die Diffusion ist im Raumgitter, wenn auch behindert, so doch nicht aufgehoben.

Haltepunkten mit minimaler Kristallisationstemperatur, die auf den Schnittpunkten zweier Kurven des Beginns der Kristallisation liegen, entspricht dagegen eine eutektische Struktur des Konglomerates. Diese Haltepunkte sind auch thermisch von dem Haltepunkt im Minimum der Schmelzkurve einer Reihe von Mischkristallen zu unterscheiden, da diesem bei Änderung der Konzentration nach beiden Seiten hin Kristallisations*intervalle* auf den Abkühlungskurven folgen, während jene Haltepunkte bei Änderung der Konzentration bestehen bleiben, indem sich nur ihre Zeitdauer verkleinert.

Treten bei der Kristallisation auf den Abkühlungskurven zwei thermische Effekte, ein Knick und ein nachfolgender Haltepunkt, auf, so entspricht dem Knick die Bildung primär abgeschiedener,

nicht selten recht gut ausgebildeter Kristalle, die bei weiterer Abkühlung wachsen, bis sich schließlich bei der Temperatur des Haltepunktes um sie herum das Eutektikum bildet.

Thermische Effekte nach Beendigung der Kristallisation können durch eine polymorphe Umwandlung oder durch Bildung und Zerfall einer Verbindung bedingt sein. Durch solche Reaktionen in den kristallisierten Konglomeraten kann die Struktur derselben wesentlich verändert werden.

## 2. Die Form der primär ausgeschiedenen Kristalle

Nach der Kristallisation eines reinen Metalles kann man seine Wachstumsformen nicht mehr erkennen, da zum Schluß der Kristallisation die Oberflächen der wachsenden Kristalle zusammentreffen. Hierbei müssen sich, auch wenn die wachsenden Kristalle Kugeln sind, Polyederchen bilden. Wenn aber ein metallischer Kristall in einer Lösung, einer Mischung zweier oder mehrerer Metalle, wächst, so wird er zum Schluß der Kristallisation von einem Eutektikum umgeben, welches die einzelnen Formen voneinander trennt, wodurch die wahren Wachstumsformen sichtbar werden.

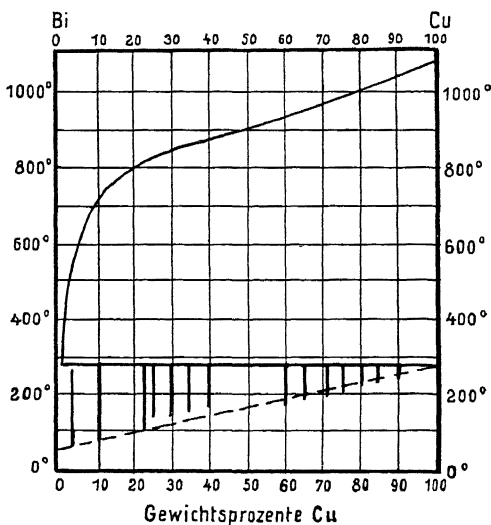



Abb. 220.
Diagramm Bi–Cu

Um den Einfluß der Temperatur auf die Wachstumsform zu zeigen, sind die Mischungen zweier Metalle mit recht verschiedenen Schmelzpunkten, aus denen sich nur die reinen Metalle ausscheiden, geeignet. Wie die Schmelzkurve von Cu–Bi zeigt (Abb. 220), kristallisiert aus einer Mischung von Cu mit 50% Bi der größte Teil des Cu zwischen 900° und 800°, die aus dieser Mischung ausgeschiedenen Cu-Kristalle sind durchweg abgerundet (Abb. 221). Aus einer Mischung von Cu mit 75% Bi kristallisiert der größte Teil des Cu zwischen 800° und 600°, und die Kristalle sind deutlich eckiger (Abb. 222) als die Cu-Kristalle, die hauptsächlich zwischen 900°

und 800° entstanden sind. Bei etwa 800° werden also die Cu-Kristalle so weich, daß die Oberflächenspannung ihre Form stark abrundet.

Nicht nur die Temperatur des Beginns der Ausscheidung, sondern auch die Abkühlungsgeschwindigkeit ist von Einfluß auf die Abrundung der primär ausgeschiedenen Kristalle. Aus einer Lösung von 25% Cu in Bi beginnt die Abscheidung des Cu bei 820°. Die wenig abgerundeten Formen der Abb. 222 haben sich gebildet bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 40° pro Minute. Bei sehr

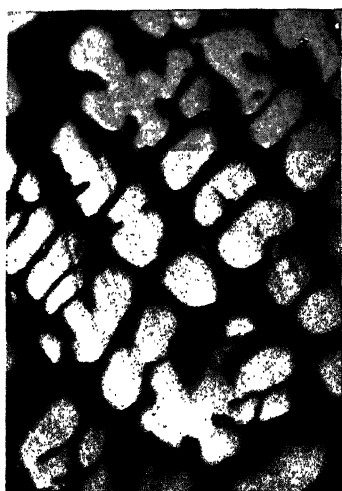



Abb. 221.
50% Cu, 50% Bi; 180fach vergr.

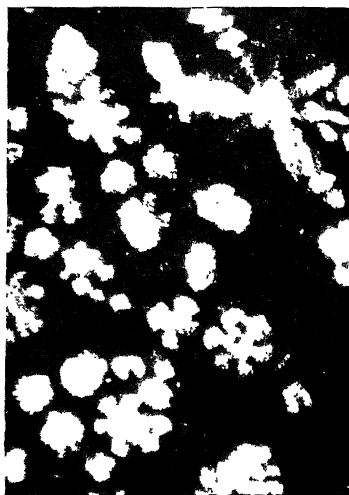



Abb. 222.
25% Cu, 75% Bi; 180fach vergr.

kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit (1° pro Minute) bilden sich völlig abgerundete Kristalle, weil die Schrumpfung, besonders bei tiefen Temperaturen, sehr langsam vor sich geht. Die Temperaturen, bei denen die Abrundung der primär ausgeschiedenen Kristalle von Cu, Ag und Zn merklich wird, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

| | Gew.-% | Abkühlungs-geschwindigkeit Grad pro Minute | Temperatur des Beginns der Ausscheidung | Form der Kristalle |
|---|---|---|---|---|
| | 4,5 Cu | 10 | 550 | eckig |
| Cu–Bi | 4,5 | 2 | 550 | wenig abgerundet |
| | 3,0 | 5 | 400 | eckig |
| Ag–Pb | 20 Ag | 4 | 540 | wenig abgerundet |
| | 10 | 5 | 470 | eckig |
| Zn–Sn | 37 Zn | 30 | 320 | wenig abgerundet |
| | 25 | 30 | 290 | eckig |
| Zn–Cd | 30 Zn | 10 | 300 | wenig abgerundet |
| | 20 | 10 | 280 | eckig |

Die Temperatur der merklichen Abrundung liegt für Zn bei etwa 300°, und zwar ist es gleichgültig, ob das Zn sich aus den Lösungen in Sn oder Cd ausscheidet. Hieraus folgt, daß die Abrundung durch eine Eigenschaft des Zn, seine Oberflächenspannung, bedingt ist.

Die Oberflächenspannung von Metallamellen ist recht erheblich. Eine Au-Lamelle von 1 $\mu$ Dicke beginnt unter der doppelten Kraft ihrer Oberflächenspannung (1230 mg pro cm) bei 680° zu schrumpfen (vgl. S. 64). Wenn die zuerst sich ausscheidenden Au-Nädelchen die Dicke von 1 $\mu$ besitzen, so würden sie schon bei 700° zu Kügelchen

Abb. 223.
Schnell kristallisiertes Zn-Cd-Eutektikum, Schnitt senkrecht zur Abkühlungsfläche; 68fach vergr.

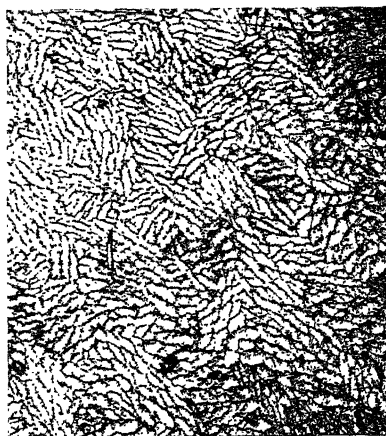



Abb. 224.
Schnell kristallisiertes Zn-Cd-Eutektikum, Schnitt parallel zur Abkühlungsfläche; 68fach vergr.

schrumpfen, und durch weitere Abscheidung auf den gebildeten Kügelchen würden größere abgerundete Kristalle entstehen.

### 3. Der Vorgang der eutektischen Kristallisation

Über diesen Vorgang kann man sich zwei Vorstellungen machen. Da man an manchen Stellen vieler Eutektika abwechselnde Lamellen der beiden Kristallarten beobachtet, aus denen das Eutektikum zusammengesetzt ist, so könnte man sich vorstellen, daß ihre Bildung intermittierend erfolgt, indem zuerst die Übersättigung an $A$ durch Bildung einer Lamelle aus $A$ aufgehoben wird und dann dasselbe in bezug auf $B$ eintritt. Die Konzentration an der Kristallisationsgrenze würde sich dann oszillatorisch zwischen der Sättigungskonzentration an $A$ und $B$ ändern. Man müßte bei diesem Vorgang

der Kristallisation Pakete paralleler Lamellen oder konzentrische, sich abwechselnde Schichten von $A$ und $B$ in dem Eutektikum beobachten. Nun lehrt die Beobachtung[1]), daß die Eutektika nicht aus Blättchen, sondern aus Stäbchen bestehen. Diese Stäbchen stehen senkrecht auf der Abkühlungsfläche, die eutektischen Bestandteile kristallisieren also gleichzeitig und nicht in intermittierender Weise nacheinander.

Stellt man z. B. die eutektische Legierung von Zn und Cd her, indem man 18% Zn und 82% Cd in einem kleinen Eisentiegel zusammenschmilzt, und bringt den Tiegelboden mit kaltem Wasser in Berührung, so ergibt ein Schnitt senkrecht zur Abkühlungsfläche die Struktur Abb. 223, und ein Schnitt parallel der Abkühlungsfläche die Abb. 224. Das Eutektikum besteht also aus kleinen Cadmiumstäbchen, umgeben von Zn-Stäbchen. Bei der Abkühlung bilden sich viele Kristallisationszentren von Cd am Tiegelboden, die als Kristallfäden in die Schmelze wachsen; offenbar ist das Cd in diesem Falle der die Kristallisation führende Bestandteil, dessen Kristallfäden weiter in die Schmelze hineinreichen, als die des Zn; denn die hellen Cd-Fäden sind von den dunkel geätzten Zn-Fäden umgeben.

Abb. 225.
Langsam kristallisiertes Zn-Cd-Eutektikum, 68fache Vergrößerung

Bei der normalen Abkühlung entstehen im Innern der eutektischen Schmelzen Kristallisationszentren der einen Komponente, die zu sphärolithähnlichen Gebilden wachsen, zwischen deren Nadeln sich die Kristallfäden der anderen Komponente ausscheiden. Dadurch entsteht eine Struktur, wie sie Abb. 225 darstellt. Man erkennt deutlich, daß die hellen Cd-Nadeln von etwa sechs Punkten ausstrahlen, die beim weiteren Wachsen auf Flächen zusammengetroffen sind. Die Schnittlinien durch diese Flächen sind deutlich auf Abb. 225 zu erkennen, ebenso die verschiedene Richtung der Zn- und Cd-Stäbchen zur Schliffebene in den von jenen Schnittlinien begrenzten Feldern.

[1]) R. Vogel, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 425.

Schneidet man von einem solchen sphärolithähnlichen Gebilde (Abb. 226), das aus relativ wenigen schwarzen Kristallstäbchen zusammengesetzt ist, einen Teil durch eine Ebene ab, so erhält man bei nicht zentralem Schnitt den Schnitt Abb. 227. Nähert sich der Schnitt dem Zentrum, so erscheinen die peripheren Teile als Lamellen, obwohl der Sphärolith nur aus Stäbchen zusammengesetzt ist. Man darf also sagen, daß bei normaler eutektischer Kristallisation im Eutektikum Sphärolithe, bestehend aus Kristallstäbchen beider Komponenten, entstehen. Während der Kristallisation werden die Enden der Stäbchen eines der beiden Bestandteile vorauseilen; die Folge hiervon ist, daß die Stäbchen der die Kristallisation

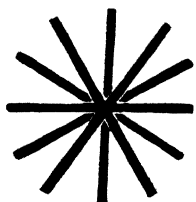



Abb. 226.
Zentraler Schnitt durch einen Sphärolithen

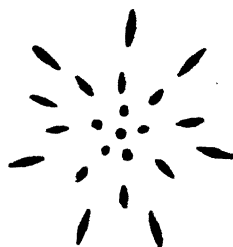



Abb. 227.
Nicht zentraler Schnitt durch einen Sphärolithen

führenden Kristallart von Stäbchen oder Hohlzylindern der anderen Kristallart umgeben sind. Man kann also am fertigen Eutektikum erkennen, welchem der beiden Bestandteile die führende Rolle zukam.

Bei außerordentlich langsamer Abkühlung, bei der die Kristallisation des Eutektikums in mehreren Stunden sich vollzieht, wachsen die sonst kleinen Kristalle zu größeren, und wenn die Dichten der beiden Kristallarten verschieden sind, so steigen die leichteren zur Oberfläche und die schwereren sinken. Bei sehr langsamer Kristallisation der eutektischen Schmelzen von Sb–Pb, Graphit–Eisen, Bi–Cd und Bi–Sn reichern sich die größeren Kristalle der leichteren Komponente in den oberen Schichten an.[1]) Es scheint sogar möglich, die leichteren Kristalle abzuschöpfen und durch Zentrifugieren sie weitgehend von der flüssigen eutektischen Schmelze zu befreien.

[1]) G. TAMMANN u. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1927), 325.

## 4. Kristallisationsanomalien bei der Bildung von Mischkristallen

Nach schneller Kristallisation metallischer Mischkristalle findet man häufig eine dendritische Struktur. Bei der Kristallisation der Schmelze sind sich verzweigende Nadeln von ihren Abkühlungsflächen schnell in die Schmelze geschossen, und der Rest ist dann zwischen den Nadeln kristallisiert. Sehr auffallend ist der Konzentrationsunterschied zwischen den zuerst ausgeschiedenen Nadeln und der später gebildeten Grundmasse, die nicht selten scharf gegeneinander abgegrenzt sind.

Abb. 228.
Nickelstahl. 25% Ni.
30fache Vergrößerung

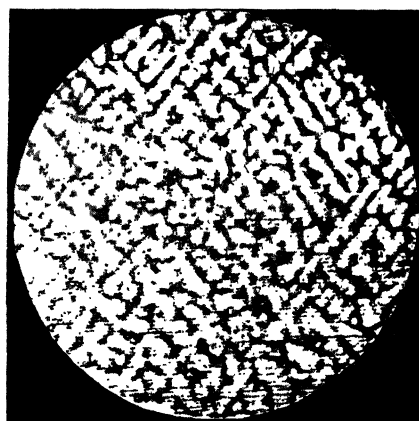



Abb. 229.
70% Eisen + 30% Mangan.
40fache Vergrößerung

Abb. 228 zeigt die Struktur eines schnell kristallisierten Nickelstahls mit 25% Ni, Abb. 229 die eines Manganstahls mit 30% Mn, beide geätzt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Im Nickelstahl hat sich zuerst ein Ni-ärmeres dendritisches Netzwerk gebildet, in dessen Maschen eine Ni-reichere Grundmasse kristallisiert. In derselben Weise hat sich die Kristallisation des Manganstahls vollzogen. Abb. 230 zeigt Mn-reichere Dendrite in einer Mn-ärmeren Mn–Cu-Grundmasse nach schneller Kristallisation, Abb. 231 zeigt die Wirkung eines fünfstündigen Erhitzens auf 1050°; die Unterschiede zwischen hell und dunkel sind jetzt nicht mehr so scharf. Nach nochmaligem Erhitzen verschwinden sie ganz, und die dendritische Struktur hat sich in eine körnige verwandelt.

Durch längeres Erhitzen auf eine möglichst hohe Temperatur werden die inhomogenen Legierungen dendritischen Gefüges homogen, und ihre Struktur geht in die körnige über.

Bei schneller Kristallisation scheidet sich aus der Schmelze nicht ein Mischkristall ab, dessen Zusammensetzung dem Zustandsdiagramm entspricht, sondern es bildet sich derjenige Mischkristall, dessen lineare Kristallisationsgeschwindigkeit unter den obwaltenden Bedingungen der Wärmeentziehung den größten Wert hat. In seinem dendritischen Netzwerk kristallisiert der Rest. In dieser Weise paßt sich die Kristallisation der schnellen Wärmeentziehung an.

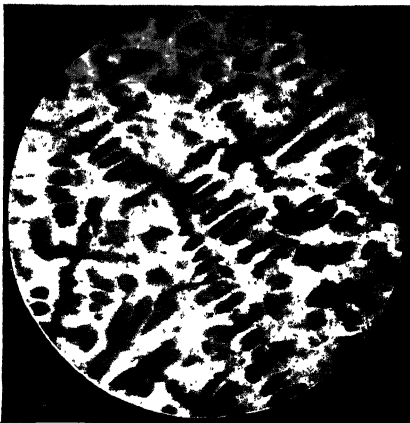



Abb. 230.
30% Cu + 70% Mn.
Schnell gekühlt, geätzt mit $H_2SO_4$.
68fache Vergrößerung

Abb. 231.
30% Cu + 70% Mn.
Exponiert, geätzt mit $H_2SO_4$.
68fache Vergrößerung

Beim Gießen von Schmelzen, die bei ihrer Kristallisation Mischkristalle geben, in eiserne Formen, also bei schneller Abkühlung, treten Konzentrationsdifferenzen zwischen den Rand- und Kernteilen der Legierung auf, die den nach dem Zustandsdiagramm zu erwartenden nicht entsprechen. O. Bauer und Arndt[1]) fanden im Rande und Kerne folgende Zusammensetzungen:

| | Kern | Rand |
|---|---|---|
| CuSn | 92,7 | 91,7% Cu |
| CuMn | 26,8 | 28,4% Cu |
| | 84,3 | 83,8% Cu |
| AlZn | 16,1 | 17,8% Zn |
| AlCu | 2,8 | 3,5% Cu |
| AgCu | 90,6 | 88,2% Ag |

[1]) O. Bauer u. H. Arndt, Mitteil. aus d. Materialprüfungsamt 1921, S. 79.

Beim Messing mit 70—75% Cu, beim CuNi mit 77% Cu und beim Hg-Pb mit 77% Pb treten merkliche Differenzen in der Zusammensetzung zwischen Kern und Rand auch bei schneller Abkühlung während des Gusses nicht auf.

Nach dem Zustandsdiagramm wäre zu erwarten, daß diejenige Komponente, durch deren Zusatz die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht wird, sich in den schnell gekühlten Randschichten anreichert. Das trifft aber bei den in der Tabelle aufgeführten Legierungen durchweg nicht zu (umgekehrte Blockseigerung). Das Zustandsdiagramm beschreibt, streng genommen, nur die Vorgänge bei sehr langsamer Kristallisation, die sich nur wenig von den Gleichgewichtsbedingungen entfernt. Über die Vorgänge bei sehr schneller Kristallisation kann es im allgemeinen keine Aussagen machen. Zur Deutung der gefundenen Differenzen ist vor allem zu berücksichtigen, daß sich zuerst die Dendrite eines Mischkristalls bilden werden, dessen lineare Kristallisationsgeschwindigkeit einen größtmöglichen Wert hat, ferner daß die Schmelze während der Kristallisation vom Kern zum Rand durch das gebildete dendritische Netzwerk strömt und hierbei Verluste an der Komponente erleidet, welche die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht.

## 5. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen

Die Entstehungsgeschichte der Legierungen bei der Abkühlung ihrer Schmelzen ist mit ihrer mikroskopischen Struktur eng verknüpft. Aus den Abkühlungskurven kann man sich in allgemeinen Umrissen ein Bild von ihrer Struktur machen, insbesondere von deren Wechsel beim Überschreiten gewisser Konzentrationen: Grenzkonzentrationen von Mischungslücken und Konzentrationen, die Verbindungen entsprechen. Die Resultate der thermischen und der mikroskopischen Untersuchung müssen immer übereinstimmen. Wenn das nicht der Fall ist, so ist irgendeine Reaktion in den kristallisierten Legierungen übersehen worden. Durch diese Reaktionen wird, wenn sie mit einer Änderung der Zusammensetzung der vorhandenen Kristallarten verknüpft sind, die Struktur, welche sich nach der Kristallisation der Schmelzen herstellt, mehr oder weniger verändert. Durch schnelle Abkühlung von Temperaturen oberhalb der Temperatur der betreffenden Reaktion kann nicht selten die Reaktion übersprungen und das Konglomerat in einem Zustande erhalten werden, der seiner Entstehung aus der Schmelze entspricht.

Der enge Zusammenhang des mikroskopischen Aufbaues mit der thermischen Vorgeschichte der Konglomerate gibt ein sehr willkommenes Mittel zur Kontrolle der thermischen Vorgeschichte in die Hand und erhöht die Bedeutung der mikroskopischen Untersuchung sehr wesentlich. Dieselbe wird wegen der Undurchsichtigkeit metallischer Körper im reflektierten Lichte ausgeführt. Hierdurch ergeben sich im Vergleich zur petrographischen Untersuchung von Dünnschliffen im durchfallenden Licht zwei wesentliche Vorteile. Zur Untersuchung im reflektierten Licht braucht nur eine glatte Ebene am Präparat hergestellt zu werden, und da die metallischen Körper das Licht sehr gut reflektieren, so erhält man sehr deutliche Bilder aller in einer Ebene liegenden Strukturelemente. Sie übertreffen an Klarheit die Bilder eines Dünnschliffes um so mehr, je kleiner das Korn der betreffenden Strukturelemente ist. Denn im Dünnschliff überlagern bei sehr kleinem Korn mehrere Strukturelemente einander, wodurch das Bild undeutlich wird. Infolgedessen ist die Struktur eines Eutektikums im Dünnschliff in der Regel nicht oder nur sehr schwer an besonders dünnen Stellen desselben zu erkennen, während sie bei metallischen Körpern bei derselben Korngröße in schönster Deutlichkeit hervortritt, da hier nur eine Ebene abgebildet wird.

Bei der mikroskopischen Untersuchung verfügt man über drei Methoden: 1. die Untersuchung der in geeigneter Weise geätzten Schliffläche; 2. die Untersuchung der Schliffläche, nach deren Herstellung das Stück über seine Elastizitätsgrenze hinaus durch Druck parallel der Schliffläche überanstrengt worden ist, und 3. die Untersuchung des von der Schliffläche reflektierten Lichtes.

Die erste Methode ist die allgemein angewandte. Nachdem durch Feilen an dem zu untersuchenden Stück eine Ebene hergestellt ist, wird diese durch Schleifen auf Schmirgelpapier oder an rotierenden Schleifscheiben geglättet und schließlich an einer mit Tuch überspannten rotierenden Planscheibe poliert. Wenn die Strukturelemente sich durch ihre Härte merklich unterscheiden, so stehen die härteren Kristallite im Relief, und die Struktur ist auch ohne weitere Behandlung des Schliffes, wenn auch häufig nicht in wünschenswerter Deutlichkeit, sichtbar. Durch geeignetes Ätzen kann sie deutlicher oder überhaupt erst sichtbar gemacht werden. Das Hervorrufen eines deutlichen, kontrastreichen Bildes durch Ätzen beruht auf der verschiedenen Wirkungsgeschwindigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe auf die verschiedenen Struktur-

elemente. Durch Ausprobieren ist das geeignete Ätzmittel zu finden. Zu diesem Zweck werden auf die Schlifffläche Tröpfchen verschiedener Lösungen gebracht, und makroskopisch wird ihre Wirkung an Veränderungen der von ihnen benetzten Ebene beobachtet. Bei Anwendung eines schnell ätzenden Mittels liegt die Gefahr der Überätzung nahe, durch die das Bild undeutlich wird. Daher wird man in der Regel langsam wirkenden Ätzmitteln den Vorzug geben und durch Beobachtung mit dem Mikroskop die Zeit der deutlichsten Entwicklung des Strukturbildes feststellen. Auch das elektrolytische Ätzen und das Erhitzen des Schliffes, wobei Anlauffarben entstehen, geben manchmal sehr befriedigende Resultate.

Die zweite Methode, die der mechanischen Vorbehandlung des mit einer glatten Ebene versehenen Probestückes, ist natürlich bei spröden Materialien nicht anwendbar. Bei Materialien aber, die dauernde Deformation vertragen, ist diese Vorbehandlung des Schliffstückes sehr zu empfehlen, da infolge der Bildung von Gleitlinien in den Kristalliten und infolge ihrer gegenseitigen Verschiebungen die Struktur sehr deutlich hervortritt (Abb. 92 und 93, S. 121). Wenn Zweifel darüber entstehen, ob das Ätzbild oder Teile desselben der inneren Struktur entsprechen, so wird besonders die mechanische Behandlung des Schliffstückes die erwünschte Auskunft liefern.

Die dritte Methode, die Analyse des von den Strukturelementen reflektierten Lichtes, beruht darauf, daß an optisch isotropen, also regulären Kristalliten ein Lichtstrahl bei senkrechter Reflexion nicht zerlegt wird, während er an nichtregulären Kristalliten in zwei nach ihrer Amplitude und Phase verschiedene Komponenten zerlegt wird. Bei senkrechter Reflexion an Kristallen des quadratischen, rhombischen und hexagonalen Systems schwingen diese Komponenten senkrecht zueinander, bei der senkrechten Reflexion an Kristallen des monoklinen und triklinen Systems ist das Licht nicht senkrecht, sondern elliptisch polarisiert. Die Verschiedenheit der Intensität beider Strahlen kann durch ein Nicol, zwei Quarzplatten oder eine Savartdoppelplatte — bei dieser Anordnung entstehen Interferenzstreifen — sichtbar gemacht werden. Diese Streifen treten nach einer Reflexion an dem regulär kristallisierenden Platin und Eisen nicht auf, wohl aber an den hexagonal-rhomboedrischen Kristallen von Zink, Antimon und Wismut, mit Ausnahme gewisser Orientierungen der Kristalle.

Hierauf gründend hat KOENIGSBERGER[1]) mehrere Apparate konstruiert, welche die optische Orientierung der Kristallite in metallischen Konglomeraten zu bestimmen ermöglichen. Diese Untersuchungsmethode stellt sehr hohe Anforderungen an die Politur der Schliffe. Da bei Anwesenheit von Schleifkratzern an diesen das Licht nicht senkrecht reflektiert wird, so treten nach Reflexion an nicht ganz glatten Ebenen, auch wenn sie aus einem optisch isotropen Material bestehen, die erwähnten Interferenzstreifen auf.

Die Anforderungen, die in der Regel an die Optik der metallographischen Mikroskope gestellt werden, sind zum Glück nicht sehr große, da die Struktur der meisten Eutektika schon bei einer 100-fachen Vergrößerung hinreichend aufgelöst wird. Infolgedessen kommt man in der Regel bei solchen Untersuchungen mit sehr bescheidenen Mitteln, mit Vergrößerungen bis zur 300fachen, aus.

## 6. Die thermische Untersuchung der Legierungen

Betreffs der praktischen Ausführung der thermischen Untersuchung ist auf den praktischen Teil der Metallographie in elementarer Darstellung von R. RUER[2]) und auf das Kapitel „Metallographie" von P. GOERENS und R. RUER im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von A. STÄHLER, Bd. III, (1913), 294 zu verweisen.

Das Verhalten der Stoffe bei hohen Temperaturen war bis vor kurzem deshalb so wenig bekannt, weil mit Hilfe des Leuchtgases nur Temperaturen bis etwa 1200° erreicht wurden und außerdem eine genaue Temperaturbestimmung nur schwierig ausgeführt werden konnte.

Nach Einführung der Thermoelemente, speziell des Platin–Platin–Rhodiumelementes, durch LE CHATELIER, C. BARUS, HOLBORN und WIEN war für die Bestimmung hoher Temperaturen ein zuverlässiges Instrument geschaffen, mit dem man die Temperatur kleiner, fast punktartiger Räume bestimmen konnte. Hierdurch war es möglich geworden, die zur Bestimmung von Abkühlungskurven nötigen Mengen sehr klein zu wählen.

Andererseits war durch die Entwicklung der Elektrotechnik die Möglichkeit geboten, die ältere Heizung mit Gas durch die elek-

---

[1]) J. KOENIGSBERGER, Zentralbl. f. Mineralogie 1908, S. 565, 597, 729; 1909, S. 245; 1910, S. 712; auch K. ENDELL u. H. HANEMANN, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 267.

[2]) R. RUER, Metallographie in elementarer Darstellung. 2. Aufl. Leipzig, L. Voss, 1922.

trische Heizung zu ersetzen, und dadurch bei kleinen Mengen des zu untersuchenden Stoffes mit relativ schwachen Strömen zu Temperaturen bis 2000° zu gelangen.

Aus diesen Bedingungen entwickelte sich in meinem Institut die heute übliche Versuchstechnik zur Feststellung der Abkühlungskurven und zur Ausarbeitung der Zustandsdiagramme unter besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen am Schluß der Kristallisation.

Bei nicht schwer zugänglichen Metallen genügt die Menge von 20 g zur Bestimmung einer Abkühlungskurve. Das Schmelzen der Metallstücke wird in probierglasförmigen Röhren mit zentral eingeführtem, von einem Schutzrohr umgebenem Thermoelement ausgeführt. Wenn die Schmelze auf das Material des Schutzrohres und des Schmelzrohres wenig einwirkt, so kann das Schutzrohr des Thermoelementes auch als Rührer verwandt werden, um die Schmelze ganz homogen zu machen. Wenn aber eine stärkere Einwirkung stattfindet, so rührt man die Schmelze mit einem Stäbchen aus einem Material, auf das sie möglichst wenig wirkt, und führt das geschützte Thermoelement erst kurz vor der Abkühlung ein.

Zur Herstellung des Thermoelementes wird das Ende eines Drahtes aus reinem Pt an das eines Drahtes aus einer Legierung von Pt mit 10% Rh mittels der Leuchtgas–Sauerstofflamme geschmolzen. Bei einer Menge der Schmelze von 20 g ist der Durchmesser der Drähte nicht über 0,2 mm zu wählen. Über den einen Schenkel des Thermoelementes wird ein sehr dünnes Rohr aus Porzellanmasse geschoben, um eine Berührung beider Schenkel zu verhindern. Das so vorbereitete Thermoelement wird dann in ein am einen Ende geschlossenes Schutzrohr von 2—3 mm äußerem Durchmesser geschoben.

Als Material für die Schutzröhren und Schmelzröhren dienen verschiedene Porzellanmischungen, Marquardt'sche Masse, Magnesia, geschmolzener Quarz und Sinterkorund (Siemens u. Halske). Auch Schmelzröhren aus Kohle oder Graphit leisten häufig vortreffliche Dienste. Es kommt natürlich sehr darauf an, daß beim Schmelzen die Wirkung der Schmelze auf das Schutzrohr möglichst gering ist, damit nicht fremde Stoffe in die Schmelze gelangen. Flüssiges Si, Cr und Mn wirken sehr stark auf Porzellan ein und zerfressen in kurzer Zeit das dünnwandige Porzellanschutzrohr. Si-reiche Schmelzen wirken auf geschmolzenen Quarz kaum ein.

Als Ofen zur schnellen Temperatursteigerung empfiehlt sich ein Kohlerohr von 13 cm Länge, 2 cm innerem und 3 cm äußerem Durchmesser, dessen Enden in hohle Kupferbacken eingespannt sind, die durch einen Wasserstrom gekühlt werden. Diese Kupferbacken werden mit den Stromzuleitungen verbunden. Das Kohlerohr ist von einer Schicht Holzkohlegrus umgeben, welcher zwischen das Kohlerohr und einen dasselbe umschließenden Tonzylinder gebracht wird, um das Verbrennen des glühenden Kohlerohres zu vermindern. Ein solches Kohlerohr kann, wenn es nicht über 1600° erhitzt wird, bis zu 60 Erhitzungen aushalten, um dann gegen ein neues Kohlerohr ausgewechselt zu werden.

Als Heizstrom wird Wechselstrom niedriger Spannung, von 8—12 Volt, benutzt. Ein Kohlerohr von den angegebenen Dimensionen kann bei einer Spannung von 8 Volt und einer Stromstärke von 500 Amp. bis über 2000° erhitzt werden.

## D. Reaktionen im festen Zustande

Die thermische Untersuchung der Mischungen zweier Metalle hat eine Reihe von Reaktionen in kristallisierten Konglomeraten erwiesen, deren Geschwindigkeit erstaunlich groß ist. Diese Reaktionen vollziehen sich mit linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten, deren maximale Größe unbekannt ist, deren Betrag bis zum maximalen Wert aber nur vom Wärmefluß abhängt, da sich diese Reaktionen auf den Abkühlungskurven durch Haltepunkte kennzeichnen.

Nach ihren Ursachen lassen sich diese Reaktionen in drei Gruppen teilen:

1. kann in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen eine Entmischung, analog der Entmischung einer Lösung von Phenol in Wasser, bei sinkender Temperatur eintreten. Hierher gehören auch die Entmischungen der bei höheren Temperaturen gesättigten Mischkristalle in einer Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke. Die gemeinsame Ursache dieser Reaktionen ist eine Änderung der Löslichkeit zweier Stoffe im anisotropen Zustande bei Änderung der Temperatur.

2. können durch polymorphe Umwandlungen einer Komponente oder einer Verbindung, wenn diese eine Reihe von Mischkristallen bilden, vollständige oder teilweise Entmischungen in der betreffenden Mischkristallreihe verursacht werden.

3. kann aus zwei verschiedenen Kristallarten eine neue oder aus einer vorhandenen können zwei neue Kristallarten entstehen, indem sich die Moleküle einer Verbindung bilden, oder indem dieselben zerfallen.

Durch diese Reaktionen wird die Struktur, die sich bei der Kristallisation der Schmelzen gebildet hat, von Grund aus verändert, wenn die Konzentrationsänderungen in den Kristallarten, die sich an den Reaktionen beteiligen, erheblich sind. Eine abnorme, den Vorgängen bei der Kristallisation nicht entsprechende Struktur weist also auf eine Reaktion im festen Zustande hin, die sich durch mehr oder weniger deutliche Haltepunkte und Verzögerungsintervalle auf den Abkühlungskurven kenntlich macht.

Die Konzentrationen der Maxima dieser thermischen Effekte sowie die, bei denen sie verschwinden, sind für die Aufstellung der betreffenden Reaktionsgleichung von fundamentaler Bedeutung. Diese Schlüsse auf die Reaktionsgleichung können dann durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur bestätigt werden.

Nicht selten gelingt es, durch sehr schnelle Abkühlung des Konglomerates von einer Temperatur oberhalb derjenigen, bei der die betreffende Reaktion verläuft, die Reaktion zu überspringen. Das betreffende Konglomerat hat dann die den thermischen Erscheinungen bei seiner Kristallisation entsprechende Struktur. Beim Erhitzen beginnt häufig schon bei Temperaturen weit unterhalb der Gleichgewichtstemperatur der betreffenden Kristallarten die durch die Reaktion im festen Zustande bedingte Strukturänderung. Bei längerem Verweilen der Konglomerate etwas unterhalb der Gleichgewichtstemperatur können die betreffenden Reaktionen, wenn sie wegen Umhüllungen einer Kristallart durch eine andere bei normalen Abkühlungsbedingungen nicht zu Ende verlaufen, in der Regel zu Ende geführt werden.

Die Reaktionen der beiden ersten Gruppen sind von Roozeboom[1]) in seiner grundlegenden Arbeit ausführlich vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre behandelt worden.

## 1. Entmischungen in lückenlosen Mischkristallreihen, deren Komponenten keinen Umwandlungspunkt haben

Bei dieser Art der Entmischung sind zwei verschiedene Fälle bekannt geworden:

a) Aus den Schmelzen der Natrium- und Kaliumsalze derselben Säure kristallisieren lückenlose Reihen von Mischkristallen,

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. phys. Chem. **30** (1899), 413.

die bei der Abkühlung sich entmischen, wobei sich die Kriställchen der fast reinen Komponenten bilden und die ursprünglich klaren Mischkristalle trübe werden. Beim Wiedererhitzen werden die trüben Konglomerate wieder klar.[1])

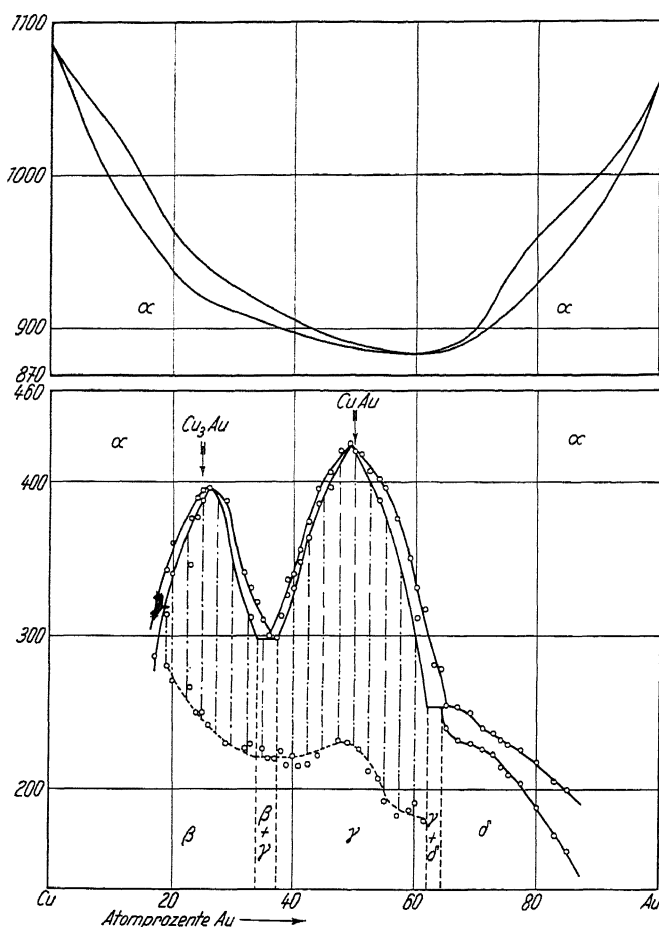



Abb. 232.
Diagramm Cu–Au

b) Die Entmischung erstreckt sich nur auf geringe Konzentrationsintervalle. Dieser Fall ist besonders bei den Mischkristallen des Au und Cu eingehend untersucht worden (Abb. 232). Die Schmelzkurve hat ein ausgesprochenes Minimum bei 60 At.-% Au.

---

[1]) G. Tammann u. A. Ruppelt, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 65.

Nahe bei den Zusammensetzungen AuCu und $AuCu_3$ treten auf den Abkühlungskurven Verzögerungen auf und auf den der benachbarten Mischkristalle Verzögerungen in weiteren Intervallen.[1])

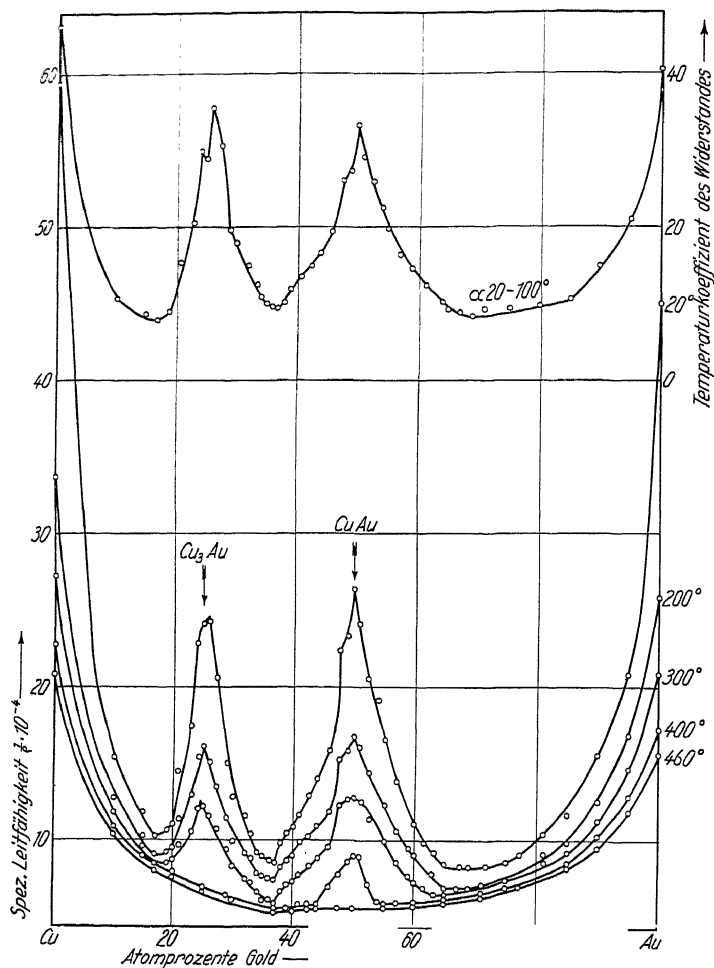



Abb. 233.
Leitfähigkeitsisothermen im Diagramm Cu–Au

Die entsprechenden Wärmeentwicklungen sind von der Größenordnung der Umwandlungswärmen polymorpher Formen. Hierbei tritt eine Umkristallisation nicht ein, die Kristallite ändern ihre Form und Größe nicht.

[1]) N. Kurnakow u. Mitarbeiter, Journ. Inst. Metal. **15** (1916), 305.

Eingehendere Bestimmungen des elektrischen Widerstandes und der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur führten zur Festlegung der Umwandlungskurven der Abb. 232.[1]) Die lückenlose α-Mischkristallreihe spaltet sich in drei Mischkristallreihen, die β-, γ- und δ-Mischkristalle, zwischen denen ganz kurze heterogene Gebiete liegen, deren Existenz auch mikroskopisch erwiesen werden konnte. Bis zur unteren punktierten Linie wächst der elektrische Widerstand linear mit der Temperatur, von diesen Temperaturen an wächst er beschleunigt, um dann zwischen den Kurven des Beginnes und des Endes der Umwandlung noch schneller anzuwachsen.

Auf den Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit in Abb. 233 finden sich unterhalb der Umwandlungstemperaturen ausgesprochene Maxima, deren Höhe mit wachsender Temperatur abnimmt und die im Gebiet der α-Mischkristalle verschwinden.[2]) Wie erwähnt, liegen die spitzen Maxima auf den Isothermen des Leitvermögens nicht genau bei den Zusammensetzungen, welche den multiplen Proportionen entsprechen. Mit der Temperatur verschieben sie sich, wie aus Abb. 234 zu ersehen ist. Eine Verschiebung des Maximums des Leitvermögens zwischen 20 und 250° tritt auch in der Nähe der Zusammensetzung $Au_3Zn$ in den Mischkristallen Au–Zn auf.[3])

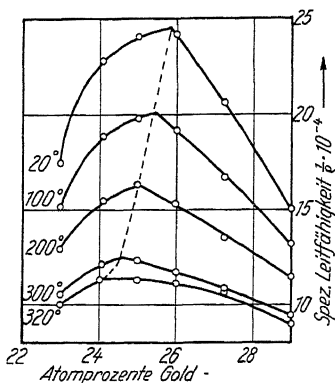



Abb. 234.
Leitfähigkeitsisothermen im Bereich der Zusammensetzung $Cu_3Au$

## 2. Entmischungen bei Abnahme der Konzentration gesättigter Mischkristalle mit der Temperatur

Wenn sich in einer Reihe von Mischkristallen die Mischungslücke mit sinkender Temperatur vergrößert, die beiden Löslichkeitslinien, welche die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur angeben, also bei sinkender Temperatur divergieren, so entmischen sich die gesättigten Mischkristalle mit sinkender Temperatur, indem sich in ihren Kri-

[1]) G. Grube u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 41.

[2]) Ein drittes Nebenmaximum liegt bei der Zusammensetzung $Au_2Cu_3$. J. Haughton u. R. Payne, Journ. Inst. Metal. **46** (1931), 457.

[3]) P. Saldau, Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1924), 340.

stalliten Kristallfäden derjenigen Kristallart bilden, mit der sie im Gleichgewicht sind. Da die Mengen dieser Kristallart gering sind, und von der Entmischungswärme dasselbe gilt, so findet man auf den Abkühlungskurven keine Verzögerungen.

Zur Bestimmung der Konzentration gesättigter Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur sind besonders folgende Verfahren benutzt worden:

1. Die mikroskopische Untersuchung einer Reihe von bei höheren Temperaturen ungesättigten Mischkristallen nach ihrer langsamen Abkühlung. Dieses Verfahren ist auf S. 249 genauer beschrieben.

2. An Stelle der mikroskopischen Untersuchung kann auch mit dem Röntgenverfahren nach den Interferenzen der in geringen Mengen ausgeschiedenen Kristallart gesucht werden.

3. Auf den Linien, welche die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Drähten aus gesättigten Mischkristallen mit ihren Ausscheidungen von der Temperatur wiedergeben, finden sich Knicke bei den Temperaturen des Überschreitens der Löslichkeitskurve; durch die Auflösung der Ausscheidung wächst der Widerstand stärker als zuvor an und nach Auflösung der Ausscheidungen wieder langsamer. Bei der Temperatur dieses zweiten Knicks ist der Mischkristall mit dem bekannten Gehalt an Fremdmetall im untersuchten Draht gesättigt.

In der Regel nimmt die Konzentration gesättigter Mischkristalle mit der Temperatur stark zu, doch kommt es auch vor, daß sie abnimmt, wie bei den Mischkristallen von Cu und Zn (vgl. das Zustandsdiagramm Cu–Zn).

Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist die Bedingung zur Herstellung übersättigter Mischkristalle durch Abschrecken. Die übersättigten Mischkristalle sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Festigkeitseigenschaften mit der Zeit in einem gewissen Temperaturintervall anwachsen (vgl. das Kapitel: Vergütung).

Einige ältere Beispiele für die Entmischung übersättigter Mischkristalle findet man bei den Legierungen Ni–Si, Ag–Sn, Fe–Au, Cu–Sn und Cu–Zn:

a) Die Ni-Si-Legierungen[1]) mit 0—11,6 Atom-% Si müßten, nach den thermischen Erscheinungen bei ihrer Kristallisation zu urteilen, aus in und unter sich homogenen Kristalliten bestehen. Schreckt man diese Legierungen von 1000° ab, so trifft diese Er-

[1]) W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 93.

wartung auch zu. Kühlt man sie aber möglichst langsam ab, so sieht man auf ihren Schliffflächen dunkle Polygone, getrennt durch helle feine Linien. Dieses helle Strukturelement entspricht einem Mischkristall mit 27—28 At.-% Si, während die dunkel geätzten Polyederflächen aus fast Si-freiem Ni bestehen. Bei schnellerer Abkühlung können Zwischenstadien der Entmischung beobachtet werden.

b) Die Ag–Sn-Legierungen[1]) mit 17—27 Gew.-% Sn kristallisieren bei langsamer Abkühlung wie die mit 0—17% Sn als homogene Mischkristalle. Bei 480° ist die Kristallisation der Legierung mit 27% Sn beendigt. Abb. 235 gibt die durchaus homogene Kristalliten-

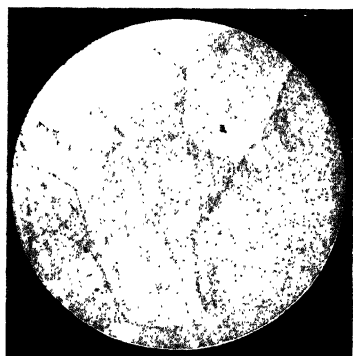



Abb. 235.
22% Sn, 78% Ag. Abgeschreckt bei 490—500°, nach langsamer Abkühlung. Geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$. 68fache Vergrößerung

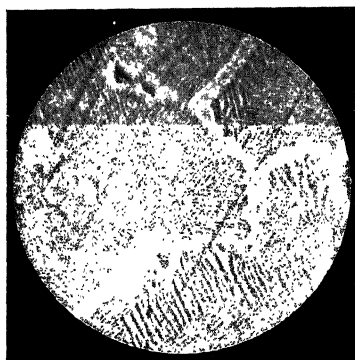



Abb. 236.
25% Sn, 75% Ag. Sehr langsam abgekühlt bis 200°. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 68fache Vergrößerung

struktur der bis 490° langsam abgekühlten und dann abgeschreckten Legierung mit 22% Sn wieder. Kühlt man aber von 490° an langsam weiter ab, so tritt ein Zerfall der homogenen Kristallite ein (Abb. 236), indem sich in ihnen die hellen, feinen, gerichteten Nadeln der Verbindung $Ag_3Sn$ ausscheiden, die sich an den ursprünglichen Grenzen der Kristallite zu breiteren Säumen vereinigen.

c) Die Fe–Au-Legierungen mit 65—85 Gew.-% Au.[2]) Fe und Au bilden zwei Reihen von Mischkristallen; in der goldreichen Reihe nimmt die Löslichkeit von Fe in kristallisiertem Au, die bei 1170° 37% Fe beträgt, mit sinkender Temperatur stark ab, so daß die

[1]) G. Petrenko, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 200.
[2]) E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 291.

Löslichkeit des Fe im Au bei 400° nur noch ungefähr 20% Fe beträgt. Dementsprechend tritt eine deutlich sichtbare Entmischung der Au-reichen Mischkristalle bei sinkender Temperatur ein. Diese Entmischung macht sich bei schwächerer Vergrößerung durch eine Braunfärbung der betreffenden Mischkristalle bemerkbar. In Abb. 237 sieht man um den dunkel geätzten Fe-reichen Mischkristall mit etwa 20% Au Höfe, die getüpfelt erscheinen und die von den nicht geätzten Partien des goldreichen Mischkristalles mit 80% Au umgeben sind. Bei stärkerer Vergrößerung ist deutlich zu erkennen, daß die Tüpfelung durch Nädelchen des Mischkristalles mit 20% Au verursacht wird.

Abb. 237.
30% Fe, 70% Au. Geätzt mit $HNO_3$ 1 : 20.
70fache Vergrößerung

d) Bei den Zn–Cu-Legierungen verschieben sich die Grenzen der einen Mischungslücke mit abnehmender Temperatur von 30 bis 37% Zn bei 910° zu 37—45% Zn bei 400°, indem die Löslichkeit von Zn in den kupferreichen Mischkristallen mit sinkender Temperatur zunimmt.[1]) Siehe hierüber das Zustandsdiagramm der Zn–Cu-Legierungen (S. 367). Über die Mischungslücken der Cu–Sn-Legierungen ist S.366 nachzulesen.

Eine merkliche Zunahme der Löslichkeit von NiAl im kristallisierten Ni bei sinkender Temperatur wurde von A. Gwyer[2]) festgestellt.

## 3. Die durch polymorphe Umwandlungen einer Komponente bedingten Reaktionen

Die durch eine Umwandlung der einen Komponente in einer Mischkristallreihe verursachten Veränderungen werden durch das Diagramm Abb. 238 wiedergegeben. Der Stoff $B$ hat bei der Temperatur $t_2$ einen Umwandlungspunkt. Diese Umwandlung tritt in der ganzen Reihe der $B$-reichen Mischkristalle ein. Aber während sie beim reinen Stoff $B$ bei einer bestimmten Temperatur zu Ende verläuft, braucht sie hierzu bei den Mischkristallen ein Temperatur-

[1]) E. S. Shepherd, Journ. phys. Chem. 8 (1904), 421.
[2]) A. Gwyer, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 137.

intervall. Der Verlauf der Umwandlung ist in dieser Hinsicht und auch sonst ganz analog dem der Kristallisation einer Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke (Fall 7, S. 245). Die Kurven der Entmischung *f b* und des Beginns der Umwandlung $t_2$ *b* schneiden sich im eutektischen Punkte *b*. Dieser Mischkristall ist also bei der Temperatur des Punktes *b* sowohl mit dem Mischkristall *c* als auch mit dem Mischkristall *a* gesättigt und im Gleichgewicht. Sein Zerfall in *a* und *c* vollzieht sich bei konstanter Temperatur. Dadurch entsteht auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt, der in allen Legierungen, welche den Mischkristall *b* enthalten, wiederzufinden ist. Die Zeitdauer dieses Haltepunktes hat im Punkte *b* ihren maximalen Betrag und verschwindet in den Punkten *c* und *a*. Durch die Punkte *b*, *c* und *a* sind die Zusammensetzungen der drei Mischkristalle bestimmt, die sich an der bei konstanter Temperatur verlaufenden Reaktion beteiligen. Wenn die Lage der Punkte *d*, *e* und *f*, welche die analoge Reaktion bei der Kristallisation bestimmen, bekannt ist — aus der Zeitdauer der durch sie verursachten Haltepunkte können diese Punkte abgeleitet werden —, so ist damit der Hauptteil des Zustandsdiagrammes festgestellt. Denn durch diese Punkte müssen die Kurven des Gleichgewichtes zweier Phasen: zweier Kristallarten oder einer Schmelze und einer Kristallart, gehen, indem sie sich in diesen Punkten schneiden.

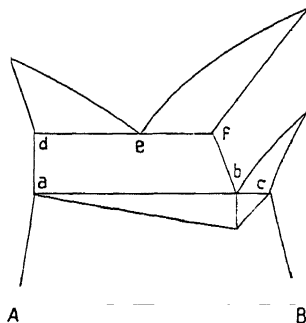



Abb. 238.
Zustandsdiagramm mit Umwandlungspunkt einer Komponente

Wenn beide Komponenten einer lückenlosen Mischkristallreihe Umwandlungspunkte haben, so sind für ihre Mischkristalle Umwandlungsintervalle zu erwarten. Die Temperaturen des Beginns und des Endes dieser Intervalle werden sich auf zwei kontinuierlich verlaufenden Kurven anordnen, welche die beiden Umwandlungspunkte der Komponenten verbinden. Bei den Ni–Fe-Mischkristallen (S. 364) tritt eine unerwartete Ausnahme von dieser Regel auf.

Wenn nur einer der beiden Komponenten, *A*, einer lückenlosen Mischkristallreihe ein Umwandlungspunkt zukommt, dann wird die Umwandlung nicht in der ganzen Reihe auftreten können, denn ein gewisser Überschuß der *B*-Komponente wird die Umwandlung der *A*-Komponente unterdrücken. So kann man die Umwandlung des

AgJ in seinen Mischkristallen mit AgBr nur in den Mischkristallen von 0,0—0,71 Mol AgBr beobachten, ein größerer Gehalt an AgBr unterdrückt diese Umwandlung.[1])

## 4. Reaktionen zwischen drei Kristallarten

Sb und Pd bilden eine Reihe von Mischkristallen mit 58—62% Pd. Auf der Abkühlungskurve des Mischkristalls mit 59,6% Pd, dessen Zusammensetzung der Formel $Pd_5Sb_3$ entspricht, findet sich bei 528° ein Haltepunkt. Nach dieser Wärmeentwicklung bleiben die betreffenden Kristallite in sich homogen. In den Mischkristallen mit mehr als 59,6% Pd wird die Wärmeentwicklung von der Bildung heller und dunkler Lamellen begleitet (Abb. 239). Die hellen Lamellen sind ein Mischkristall mit 68,5% Pd und die dunkleren die Verbindung $Pd_2Sb_3$. Eine Wärmeentwicklung, begleitet von der Spaltung der ursprünglich homogenen Mischkristalle in Lamellen verschiedener Zusammensetzung, tritt auch in den Mischkristallen mit weniger als 59,6% Pd ein. Die Zusammensetzung der hier gebildeten Lamellen entspricht den Formeln $Pd_5Sb_3$ und PdSb.[2])

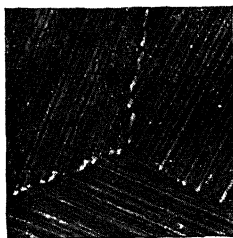



Abb. 239.
60% Pd, 40% Sb.
68fache Vergrößerung

Die Bildung einer neuen Kristallart aus zwei vorhandenen bei der Abkühlung ist in folgenden drei Fällen mikroskopisch und thermisch näher verfolgt worden.

Tl und Sb[3]) kristallisieren aus ihren flüssigen Mischungen, ohne merkliche Mengen voneinander aufzunehmen. Bei 195° ist die Kristallisation beendigt, 8° tiefer tritt aber auf den Abkühlungskurven ein unerwarteter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei der Zusammensetzung, die der Formel $SbTl_3$ entspricht, ihren maximalen Wert hat und der in allen Mischungen merklich ist. Dementsprechend ist anzunehmen, daß die Sb- und Tl-Kristallite zu denen der Verbindung $SbTl_3$ zusammentreten. Da diese Verbindung 3 Gew.-% Tl mehr als das feinkörnige Eutektikum enthält, so kann sich fast das ganze Eutektikum unter Hinterlassung einer geringen Sb-Menge in die Verbindung $SbTl_3$ verwandeln. Die mikroskopische Unter-

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 263.
[2]) W. Sander, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 97.
[3]) R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 127.

suchung ergab das Vorhandensein von strohgelben Massen, deren Mengen sich der Zeitdauer der Haltepunkte parallel änderten.

Ni bildet mit Sb eine Reihe von Mischkristallen, indem es bis zu $8^0/_0$ Sb aufnimmt.

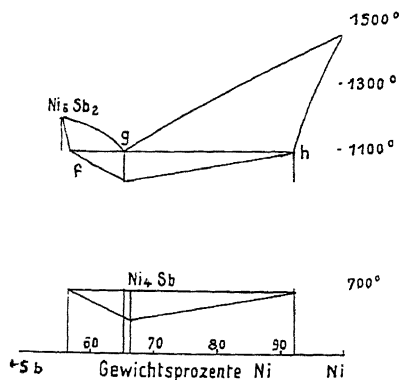



Abb. 240.
Teildiagramm Sb–Ni

Abb. 241.
65,21 $^0/_0$ Ni, 34,79 $^0/_0$ Sb. Abgeschreckt. Geätzt mit $HNO_3$. 190fache Vergrößerung

Andererseits bildet die Antimon–Nickelverbindung $Ni_5Sb_2$ ebenfalls Mischkristalle, indem sie bis zu 1,5$^0/_0$ Ni aufnehmen kann. Die Kristallisation der betreffenden flüssigen Mischungen beschreibt Abb. 240.[1]) Bei 1100$^0$ bestehen also die Ni–Sb-Legierungen aus einem Gemenge zweier gesättigter Mischkristalle $f$ und $h$. Bei 677$^0$ tritt auf ihren Abkühlungskurven ein Haltepunkt auf, dessen maximale Zeitdauer bei 66$^0/_0$ Ni liegt. Der Verbindung $Ni_4Sb$ würde ein Ni-Gehalt von 66,14$^0/_0$ Ni entsprechen.

Abb. 242.
65,21 $^0/_0$ Ni, 34,79 $^0/_0$ Sb. Sehr langsam abgekühlt. Geätzt mit $HNO_3$. 190fache Vergrößerung

[1]) K. Lossew, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 58.

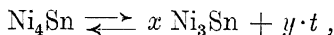
Auf Grund der thermischen Erscheinungen darf man also schließen, daß bei 677⁰ sich folgende reversible Reaktion vollzieht:

$$x \cdot f + y \cdot h \rightarrow Ni_4Sb \, .$$

Die mikroskopische Untersuchung hat diese Vermutung in allen Einzelheiten bestätigt. Schreckt man die Legierung der eutektischen Zusammensetzung mit 65,2% Ni ab, wodurch die Bildung der Verbindung $Ni_4Sb$ übersprungen wird, so erhält die Legierung ein rein eutektisches Gefüge (Abb. 241). Kühlt man sie langsam ab, so erhält man eine Masse, bestehend aus unter sich homogenen Kristalliten, in der nur winzige Mengen des Mischkristalls $f$ eingeschlossen sind (Abb. 242). Der Umstand, daß die Verbindung nur wenig Ni-reicher ist als das Eutektikum $g$, und daß das Eutektikum sehr feinkörnig ist, begünstigen den vollständigen Verlauf der Bildung der Verbindung im Eutektikum außerordentlich. Abb. 243 zeigt, daß in einer Sb-reichen Legierung der Mischkristall $f$ von einer Rinde der Verbindung $Ni_4Sb$ umgeben ist.

Abb. 243.
60% Ni, 40% Sb. Geätzt mit HNO
145fache Vergrößerung

Eine ganz analoge Reaktion wurde in den Ni–Sn-Legierungen zwischen 60 und 85% Ni beobachtet.[1] Hier besteht bei 855⁰ das Gleichgewicht

$$Ni_4Sn \rightleftarrows x \, Ni_3Sn + y \cdot t \, ,$$

wo $t$ den Mischkristall mit 15% Sn bedeutet. Bei der Abkühlung bildet sich $Ni_4Sn$, bei der Temperatursteigerung zerfällt $Ni_4Sn$ in die beiden Kristallarten $Ni_3Sn$ und $t$. Die Bildung von $Ni_4Sn$ wird schwerer vollständig als die von $Ni_4Sb$.

Die Verbindungen $SbTl_3$, $Ni_4Sb$ und $Ni_4Sn$ sind exotherm. Es können sich aber auch endotherme Verbindungen aus zwei Kristallarten bilden. Im Gegensatz zu den exothermen Verbindungen, die

[1] G. Voss, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 34.

beim Sinken der Temperatur entstehen, entstehen die endothermen beim Steigen der Temperatur.

Die Verbindung $Ni_3Sn$ spaltet sich beim Abkühlen in $Ni_3Sn_2$ und $Ni_4Sn$. Beim Erhitzen bildet sie sich aus diesen beiden Kristallarten. Bei 837° besteht das Gleichgewicht:

$$5\,Ni_3Sn \rightleftarrows Ni_3Sn_2 + 3\,Ni_4Sn\,.$$

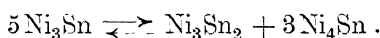



Abb. 244 zeigt die homogenen Kristallite der über 837° beständigen Verbindung $Ni_3Sn$ und Abb. 245 den Zerfall der homogenen

Abb. 244.
'$_0$ Ni, 40 $^0/_0$ Sn. Schnell gekühlt.
180fache Vergrößerung

Abb. 245.
60 $^0/_0$ Ni, 40 $^0/_0$ Sn. Langsam gekühlt.
180fache Vergrößerung

Kristallite bei langsamer Abkühlung in Nadeln und Lamellen zweier Kristallarten.

In den Ni–Si-Legierungen[1]) mit 33,3—50,0 At.-$^0/_0$ Si (19,2 bis 33,2 Gew.-$^0/_0$ Si) vollzieht sich beim Abkühlen die Bildung der Verbindung $Ni_3Si_2$, indem die Mischkristalle bei den Temperaturen der Linie $h\,i$, Abb. 246, in $Ni_2Si + Ni_3Si_2$ zerfallen, und bei der Temperatur der Horizontalen $i\,k$ der gesättigte Mischkristall $i$ mit den Kristalliten der Verbindung NiSi die der Verbindung $Ni_3Si_2$ bildet. Da man sich die Mischkristalle der Reihe $h\,i$ aus Molekülen von $Ni_2Si$ und NiSi aufgebaut vorstellen darf, so kann man, atomistisch gedacht, die auf den Linien $h\,i$ und $i\,k$ verlaufenden Reaktionen auf eine und dieselbe Reaktion, die Bildung der Moleküle $Ni_3Si_2$

[1]) W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 93.

aus den Molekülen $Ni_2Si$ und NiSi zurückführen. Diese Reaktionsgleichung ergibt sich auch aus der Zeitdauer der Haltepunkte, die bei den Temperaturen der Linien *h i* und *i k* auftreten. In den homogenen Kristalliten der Reihe *h i*, die man bei schneller Abkühlung ebenfalls erhalten kann, entstehen bei langsamer die geordneten hellen Nadeln der Verbindung $Ni_3Si_2$. Abb. 247. Zum Verwechseln ähnliche Strukturen erhält man bei den Co–Si-Legierungen[1]) derselben Zusammensetzung, in denen sich beim Abkühlen die Verbindung $Co_3Si_2$ aus $Co_2Si$ und CoSi bildet.

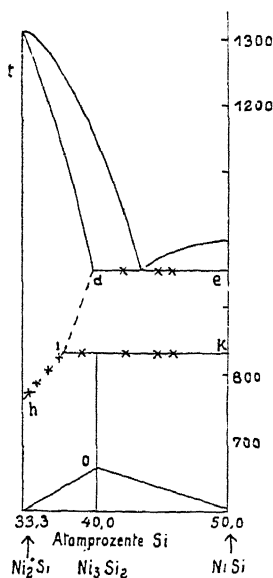



Abb. 246.
Teildiagramm Ni–Si

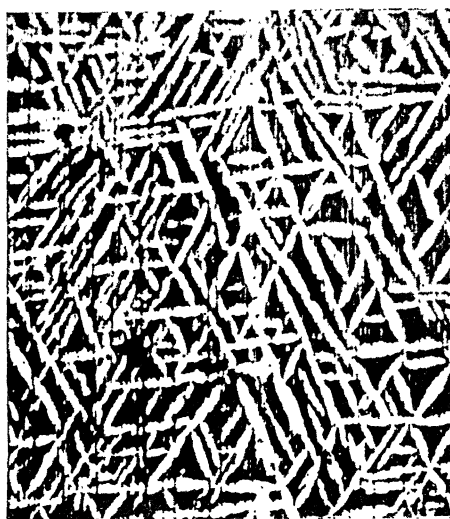



Abb. 247.
34,6 Atom-$^0/_0$ Si, 65,4 Atom-$^0/_0$ Ni. Langsam gekühlt. 70fache Vergrößerung

Die Gleichgewichte, an denen sich drei Kristallarten und ihr Dampf beteiligen, bestehen nach der Phasenlehre nur bei einer bestimmten Temperatur. Die thermodynamische Bedingung dieser Gleichgewichte ist die Gleichheit der partiellen Dampfdrucke beider Komponenten über den drei Kristallarten, oder die partiellen Dampfdruckkurven der drei Kristallarten schneiden sich bei der Gleichgewichtstemperatur; dasselbe gilt für die drei Kurven des thermodynamischen Potentials in Abhängigkeit von der Temperatur.

[1]) K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 331.

## 5. Die beim Zusammenpressen gepulverter Metalle erhaltenen Konglomerate und ihr Verhalten beim Erhitzen

Die Frage, ob der Druck an sich legierungsbildend wirkt, indem er die Diffusionsgeschwindigkeit der miteinander zusammengepreßten Metalle wesentlich erhöht und dadurch Anlaß zur Bildung von Verbindungen oder Mischkristallen gibt, ist früher bejaht worden.[1]) Zur Entscheidung dieser Frage kommen vor allen Dingen drei Methoden in Betracht: die mikroskopische, die thermische und die Bestimmung des elektrischen Widerstandes.

Abb. 248.
72 % Ag, 28 % Cu. Geschmolzen. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 250fache Vergrößerung

Abb. 249.
72 % Ag, 28 % Cu. Zusammengepreßt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 70fache Vergrößerung

Preßt man das Feilicht zweier Metalle, wie etwa Zn und Cd oder Cu und Ag, welche miteinander weder eine Verbindung eingehen, noch Mischkristalle bilden, im Verhältnisse ihrer Eutektika unter einem Drucke von 4000 Atmosphären zusammen, so sieht man auf der Erhitzungskurve dieser Preßstücke bei der eutektischen Temperatur der binären Mischungen eine Verzögerung des Temperaturanstieges, und etwa 10—30° höher, je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit, ist die Schmelzung durch Auflösung der größeren Stücke beendet. Thermisch unterscheiden sich also die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierungen von den durch Zusammenpressen des Pulvers beider Komponenten erhaltenen nicht wesentlich.

[1]) W. Spring, Ber. 15 (1882), 1.

Ihrer Struktur nach bestehen beide Arten der Legierungen aus dicht aneinanderliegenden Stückchen von Zn und Cd oder Ag und Cu. Doch ist der Bau der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Eutektika ein lamellarer, während das durch Zusammenpressen erhaltene Konglomerat aus regellos verteilten Körnern der beiden Metalle besteht. Außerdem sind die Kristallite des lamellaren Eutektikums abgerundet, während in den Preßstücken die Körner der einzelnen Metalle auf der Schliffebene als Fetzen mit scharfen Ecken erscheinen (Abb. 248 u. 249).

Im Falle, daß die beiden Metalle keine Mischkristalle und keine Verbindung miteinander bilden und im flüssigen Zustande nur beschränkt miteinander mischbar sind, wird man auf der Erhitzungs-

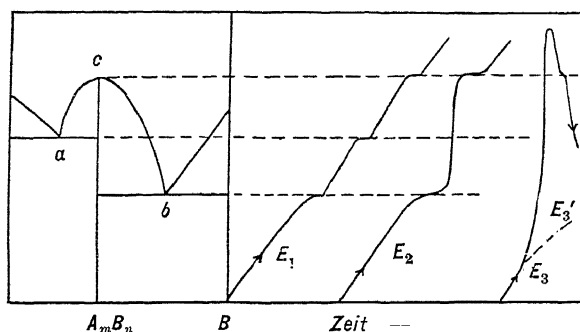



Abb. 250.
Erhitzungskurven eines Preßstückes unter Bildung einer Verbindung

kurve des Preßstückes zwei Verzögerungen finden, deren Temperaturen den Schmelzpunkten der reinen Metalle um so näher rücken, je größer die Mischungslücke im flüssigen Zustande ist.

Bilden die beiden Komponenten eine Verbindung und mischen sie sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, im Kristallzustande aber nicht, so wäre, wenn die Verbindung sich durch Diffusion der kristallisierten Metalle ineinander nicht bilden und erst in der Flüssigkeit entstehen würde, der Beginn des Schmelzens eines Preßstückes bei einem eutektischen Punkte zu erwarten, welcher bei einer Temperatur unterhalb der beiden eutektischen Punkte *a* und *b* (Abb. 250) liegen müßte; denn das Gleichgewicht der beiden Komponenten *A* und *B* mit ihrer Schmelze würde ein instabileres System darstellen, als die beiden eutektischen Systeme *a* und *b*. Ein solcher Punkt wurde aber in keinem der untersuchten Fälle gefunden, sondern die Schmelzung begann immer erst bei der Tem-

peratur eines eutektischen Punktes, in dem die Verbindung mit einer der Komponenten und der eutektischen Schmelze im Gleichgewicht ist. Hieraus ist zu schließen, daß sich an der Berührungsfläche der Kristalle der Komponenten, also schon in festem Zustande, die Verbindung, wenn auch in geringen Mengen, gebildet hat. Die Erhitzungskurve eines Preßstückes von der Zusammensetzung der Verbindung $A_m B_n$ könnte, wenn die Bildungswärme der Verbindung zu vernachlässigen ist, die Form $E_1$ (Abb. 250) haben, auf welcher bei den Temperaturen der drei nonvarianten Gleichgewichte *a*, *b* und *c* Verzögerungen auftreten. Die Zeitdauer der Verzögerungen auf dieser Kurve würde von der Löslichkeit der Verbindung und ihrer Komponenten in den gebildeten Schmelzen abhängen. Während der Erhitzung zwischen *b* und *c* würde die sich bildende Verbindung $A_m B_n$ sich aus der Schmelze ausscheiden und bei *c* schmelzen. Kommt die Bildungswärme der Verbindung in Betracht, so kann nach Beginn der Schmelzung im Punkte *b*, Kurve $E_2$ (Abb. 250), die Temperatur schnell bis zum Schmelzpunkte der Verbindung ansteigen, bei dem sich noch eine Verzögerung bemerkbar macht, während die Verzögerung bei *a* durch das Freiwerden der Verbindungswärme verdeckt wird. Solche Fälle sind von G. Masing[1]) bei den Paaren Zn–Mg, Pb–Mg, Sn–Mg, Bi–Mg beobachtet worden. Bei den Sb–Mg-Legierungen wurde eine Erhitzungskurve der Form $E_3$ (Abb. 250) gefunden. Hier beginnt die Bildung der Verbindung $Mg_3Sb_2$ in dem aus Sb und Mg hergestellten Preßstücke mit merklicher Geschwindigkeit schon $300^0$ unterhalb des am tiefsten liegenden eutektischen Punktes *b*. Die Temperatur steigt dann beständig beschleunigt, wie sich aus dem Vergleiche ihres Verlaufes mit dem der Erhitzungskurve $E_3'$ nach Ablauf der Reaktion ergab (Abb. 250), um dann noch über den Schmelzpunkt der Verbindung *c* zu steigen und schließlich nach einer Verzögerung beim Schmelzpunkte der Verbindung schnell abzufallen.

Wenn die beiden Komponenten miteinander eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, so wird man bei schneller Erhitzung der Preßstücke beim Schmelzpunkte der Komponente *A* eine Verzögerung des Temperaturanstieges finden, wie in Abb. 251 auf der Erhitzungskurve $E_1$ angedeutet ist. Der weitere Verlauf der Erhitzungskurve wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Komponenten *A* und *B* ineinander und durch die Erhitzungsgeschwindigkeit bestimmt. Wenn die Erhitzungsgeschwindigkeit sehr

[1]) G. Masing, Z. anorg. Chem. 62 (1909), 265.

groß ist und die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein, so würde man eine zweite Verzögerung beim Schmelzpunkte der Komponente $B$ finden. Läßt man nun die Erhitzungsgeschwindigkeit abnehmen, so werden bei größeren Werten der Diffusionsgeschwindigkeit diese beiden Verzögerungen undeutlicher, und zwischen ihnen wird eine intervallartige Verzögerung, entsprechend der Bildung von Mischkristallen, auftreten. Daß die Bildung von Mischkristallen merklich bei einer Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes von $A$ vor sich geht, kann man leicht in folgender Weise zeigen. Erhitzt man ein Preßstück von der Zusammensetzung des Stückes, welches die Erhitzungskurve $E_1$ ergab, längere Zeit auf diese Temperatur, so muß, wenn sich durch Diffusion im Preßstücke überall

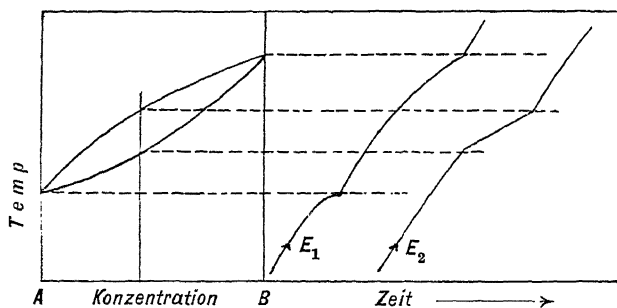



Abb. 251.
Erhitzungskurve eines Preßstückes unter Mischkristallbildung

dieselbe Konzentration hergestellt hat, auf der Erhitzungskurve $E_2$ sich eine intervallartige Verzögerung finden, deren Temperaturen dem Kristallisationsintervall dieser Mischung entsprechen. Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, daß bei den Mg–Cd- und bei den Pb–Tl-Preßstücken, wo die Verhältnisse allerdings durch eine kleine Mischungslücke und durch ein Maximum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation etwas modifiziert sind, die erwarteten Verhältnisse wirklich zutreffen.

Gleichgültig, ob die beiden Komponenten Mischkristalle oder eine Verbindung bilden, und ob diese Verbindung mit den Komponenten mischbar ist, beginnt die Schmelzung in den Preßstücken der beiden Komponenten immer bei der Temperatur desjenigen nonvarianten Gleichgewichtes zweier im Preßstück gebildeten Kristallarten, welches der tiefsten Temperatur entspricht. Da zu Beginn der Schmelzung die in dem betreffenden nonvarianten Gleich-

gewichte vorkommenden Phasen notwendigerweise im Preßstücke schon vorhanden sein müssen, so folgt hieraus, daß, wenn eine Verbindung oder ein gesättigter Mischkristall vor der Erhitzung nicht vorhanden war, diese Phase sich während der Erhitzung vor Beginn der Schmelzung gebildet haben muß.

Über die Vorgänge, welche bei der Herstellung der Preßstücke und beim Erhitzen derselben stattfinden, kann man noch auf einem anderen Wege, nämlich durch die mikroskopische Untersuchung, Aufschluß erhalten. Vor allem sei hervorgehoben, daß gleich nach Herstellung der Preßstücke bei Drucken bis zu 5000 Atmosphären in keinem Falle die geringste Spur eines Mischkristalles oder einer Verbindung, die sich aus den beiden Komponenten beim Zusammenschmelzen leicht gebildet haben würde, nachgewiesen werden konnte. Dieses allgemeine Resultat, welches den früheren Vermutungen widerspricht, konnte außerdem in einem Falle mit noch größerer Genauigkeit bestätigt werden, nämlich bei Blei–Thallium durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Drähten, die aus den Preßstücken des Pb–Tl hergestellt wurden. Obwohl diese beiden Metalle schon bei 100° mit merklicher Geschwindigkeit ineinander diffundieren, so stimmte doch der Widerstand der aus dem Feilicht beider Metalle hergestellten Drähte mit dem aus den Widerständen der Komponenten nach der Mischungsregel berechneten überein. Anfänglich wuchs im Laufe eines Tages der Widerstand des Drahtes um etwa 10%; dann verzögerte sich dieses Anwachsen, und im Laufe eines Monats war der Widerstand um 60—75% gestiegen. Erwärmt man den Draht auf 160°, so steigt der Widerstand natürlich entsprechend der vergrößerten Diffusionsgeschwindigkeit viel schneller. Der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß der Widerstand der Mischkristalle immer sehr viel größer ist, als der aus den Widerständen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnete Widerstand des Drahtes.

Wie erwähnt, sind gleich nach dem Zusammenpressen in den nicht weiter erhitzten Preßstücken außer den Trümmern der beiden Komponenten nie Spuren eines Mischkristalles oder einer Verbindung zu finden. Steigert man aber die Temperatur der Preßstücke, so wächst die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle ineinander, und man findet dann an den ursprünglichen Grenzflächen der beiden Komponenten ihre Mischkristalle oder ihre Verbindung, in einzelnen Fällen auch beide, und zwar immer in Form von Säumen, welche die ursprünglich in direkter Berührung miteinander befindlichen

Komponenten vollständig voneinander abschließen. In den aus Bi und Tl hergestellten Preßstücken ist nach dem Zusammenpressen bei 5000 Atmosphären bei Zimmertemperatur außer den unregelmäßig geformten Fetzen von Bi und Tl keine dritte Kristallart zu finden (Abb. 252). Nach fünfstündigem Erhitzen dieses Stückes auf 120° hat sich zwischen dem Bi und Tl ein blauer Saum gebildet (Abb. 253). Läßt man das Preßstück bei Zimmertemperatur bei gewöhnlichem Drucke ein Jahr lang liegen, so erhält man fast dasselbe Bild. Der blaue Saum entspricht einem gesättigten Mischkristall

Abb. 252.
37 % Tl, 63 % Bi. Zusammengepreßt. An der Luft geätzt. 70fache Vergrößerung

Abb. 253.
37 % Tl, 63 % Bi. Zusammengepreßt und $5^1/_2$ Stunden auf 120° erhitzt. An der Luft geätzt. 70fache Vergrößerung

mit 66,3% Tl.[1]) Erhitzt man etwas längere Zeit auf 165°, so bildet sich zwischen dem Bi und dem blauen Saume noch ein gelber Saum, der der Verbindung $Bi_5Tl_3$ entspricht. Es haben sich also bei Temperaturen, bei denen noch alles kristallisiert war, sowohl die Mischkristalle auch als die Verbindung gebildet.

Preßt man Cu- und Sn-Feilicht in gleichen Mengen zusammen, so findet man zwischen den einzelnen Sn- und Cu-Körnern eine scharfe Grenze. Erhitzt man diese Preßstücke 16 Stunden lang auf 200°, also auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Zinns, so bilden sich zwischen den Cu- und den Sn-Körnern zwei Schichten, von denen die am Kupfer liegende Schicht der Ver-

[1]) M. Chikashigé, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 330.

bindung $Cu_3Sn$ und die am dunklen Sn liegende Schicht einer Sn-reicheren Kristallart entspricht. Die Zusammensetzung dieser Kristallart ist nicht sicher ermittelt. Nach HEYCOCK und NEVILLE bildet sie sich in den durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltenen Legierungen mit 9 bis etwa 40% Cu bei 400°.

Ein ähnliches Resultat erhält man beim Zusammenpressen von Cu mit Zn zu gleichen Teilen. Gleich nach dem Zusammenpressen ist zwischen den Cu- und Zn-Partikeln kein anderes Strukturelement

Abb. 254.
50% Cu, 50% Zn. Zusammengepreßt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 120fache Vergrößerung

Abb. 255.
50% Cu, 50% Zn. Zusammengepreßt und 20 Stunden auf 400° erhitzt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 70fache Vergrößerung

vorhanden (Abb. 254). Erhitzt man aber dieses Stück während 20 Stunden auf 400°, so findet man, daß eine Schicht von der Farbe des Messings die ursprünglichen Zn-Partikel vollständig umhüllt (Abb. 255). Diese Messingschicht entspricht ihrer Zusammensetzung nach einem Mischkristall mit 45—48% Zn. Nach der Kupferseite ist die Messingschicht von einem hellen Hofe umgeben, welcher einer dünnen Schicht der Cu-reichen Mischkristalle mit 35% Zn entspricht. Man sieht also, daß das Messing sich nicht durch Zusammenpressen von Cu und Zn erzeugen läßt. Hierzu ist die Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur zu gering. Man muß die Temperatur erheblich steigern, um durch Diffusion im Preßstücke eine merkliche Messingbildung zu erzielen.

In allen diesen Fällen bildet sich durch Diffusion der Metalle ineinander eine Schicht von Mischkristallen oder einer Verbindung, welche die beiden Metalle voneinander trennt. Ungeachtet dieser Trennung geht bei hinreichender Diffusionsgeschwindigkeit die Bildung auch der Verbindung weiter vor sich. Man muß also annehmen, daß im allgemeinen die Metallverbindungen für ihre Komponenten permeabel sind.

Durch Zusammenpressen beider Metalle bei Zimmertemperatur erhält man also Preßstücke, welche nur aus den reinen Metallen bestehen, und in denen Verbindungen und Mischkristalle, welche beim Zusammenschmelzen der Metalle leicht entstehen, nicht enthalten sind. Der Druck allein erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle also nicht in dem Maße, daß sich merkliche Mengen von Verbindungen oder Mischkristallen bilden.

Das große Diffusionsvermögen der Metalle ineinander bei erhöhter Temperatur ermöglicht die Herstellung von Legierungen aus Gemengen von Oxyden oder anderen Verbindungen. Mengt man beispielsweise NiO und CuO möglichst innig, reduziert die Mischungen im Wasserstoffstrom, preßt sie und erhitzt wieder im Wasserstoffstrom auf 800°, so erhält man Stücke, die sich gut walzen lassen. Besonders innig gemischt sind die beiden Metalle, wenn ein Salz beider Metalle, z. B. $NiWO_4$, reduziert wird.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Legierungen empfiehlt sich, wenn eine der beiden Komponenten oder beide schwer schmelzbar sind, oder wenn eine der beiden Komponenten durch Flüchtigkeit ausgezeichnet ist.

## 6. Die Diffusion zweier Metalle ineinander

Schichtet man die Lösung eines Metalles in Hg und reines Hg so übereinander, daß die weniger dichte Flüssigkeit sich über der dichteren befindet, und bestimmt nach einiger Zeit die Konzentration des gelösten Metalles in zwei Schichten bekannten Abstandes, so kann aus einer solchen Bestimmung der Diffusionskoeffizient $D$ des gelösten Metalles abgeleitet werden. $D$ gibt die Menge in Gramm an, die pro Tag durch den Querschnitt 1 cm² diffundiert, wenn die Konzentrationsdifferenz pro 1 cm gleich 1 ist.

Die $D$-Werte der Metalle, gelöst in Hg, ändern ihren Betrag periodisch mit wachsendem Atomgewicht, und zwar haben die Metalle mit großem Atomvolumen kleinere $D$-Werte als die mit kleinem, also Li, Na, K, Rb, Cs sowie Ca, Sr, Ba kleinere $D$-Werte als Zn,

Cd, Sn, Au, Tl und Pb. Es entspricht das der Erwartung, wenn man die Atome des gelösten Stoffes als Kugeln betrachtet, die sich in einer reibenden Flüssigkeit bewegen.[1])

Die auf Grund dieser Auffassung berechneten $D$-Werte stimmen für die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und des Au mit den gefundenen fast überein, die gefundenen $D$-Werte für Zn, Cd, Sn, Tl und Pb sind 1—4mal so groß wie die berechneten. Die erste Gruppe der Metalle bildet mit Hg Verbindungen, während die zweite Gruppe keine bildet oder solche, die in der Lösung stark dissoziieren. Gerade bei diesen Metallen ist eine Übereinstimmung der gefundenen und berechneten $D$-Werte zu erwarten, während die Metalle, welche mit Hg Verbindungen bilden, kleinere gefundene $D$-Werte haben sollten, als sie die Theorie ergibt, weil hier Atome, verbunden mit Hg-Atomen, diffundieren.

Besonderes Interesse hat das Diffusionsvermögen der Metalle ineinander im festen Zustande. Dasselbe ermöglicht auf einem Metall ein anderes besonders fest zu fixieren. Zu diesem Zweck kann das betreffende Stück mit einer Schicht des zweiten Metalls galvanisch überzogen und dann geglüht werden. Auch unterhalb der Temperatur des Beginns des Schmelzens der durch Diffusion gebildeten Mischkristallschicht kann die Diffusion recht merklich werden, und durch Regelung der Erhitzungstemperatur und ihrer Dauer kann das Konzentrationsgefälle in der Mischkristallschicht geändert werden.

Für die Diffusionskoeffizienten zweier fester Metalle wurden folgende Werte gefunden:

| | Au in Pb[2]) | | Au in Ag | | C in Fe[4]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 100° | 0,00002 cm²/Tag | 870° | 0,000037 cm²/Tag[3]) | 925° | 0,010 cm²/Tag |
| 165° | 0,004 | 870° | 0,00032 cm²/Tag[5]) | | |
| 200° | 0,007 | | | | |

W. FRAENKEL bestimmte die Diffusion aus einem Golddraht, der in das Loch eines Silberstückes gehämmert war, H. BRAUNE die aus einem 10% Au enthaltenden Silber in Silber. Der so gefundene Wert ist rund 10mal größer, als der nach dem ersten Verfahren

[1]) G. MEYER, Wied. Ann. **61** (1897), 225; M. v. WOGAU, Ann. Phys. **23** (1907), 345.

[2]) W. C. ROBERTS-AUSTEN, Proc. Roy. Soc. London **59** (1896), 283.

[3]) W. FRAENKEL u. H. HOUBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **116** (1921), 1.

[4]) J. RUNGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 293.

[5]) H. BRAUNE, Z. phys. Chem. **110** (1924), 147.

gefundene. Im tiefer schmelzenden Ag werden die in ihm enthaltenen Au-Atome beweglicher sein als im reinen Au oder in Au-reichen Mischkristallen, und daher wird der Diffusionskoeffizient aus Au-haltigem Ag größer sein als der aus Ag-haltigem Au.

Die Diffusion von Cr im $\gamma$-Fe ist eingehend verfolgt. Die Diffusionszone besteht aus Cr–Fe-Mischkristallen, die mit dem Eisenkern so fest verwachsen sind, daß sich die chromierten Stäbe auswalzen lassen, ohne daß Sprünge in der Oberflächenschicht auftreten.[1])

Die festen Metalle bestehen aus Körnern, die durch sehr dünne Schichten fremder Stoffe voneinander getrennt sind, und da die Dicke dieser Schichten und ihre Zusammensetzung eine wechselnde ist, so ändern sich die $D$-Werte mit ihnen. Infolgedessen ist in einem Eisenstück die Diffusionsgrenze des Kohlenstoffs nicht eine Ebene, sondern eine gezähnte Fläche.

Erhitzt man ein kleines Eisenstück mit ebener Oberfläche, über die eine Mischung von $H_2$ und Hexan streicht, und schleift es dann senkrecht zu jener Ebene an, so kann man nach geeigneter Ätzung drei Zonen unterscheiden.[2]) Die Randzone zeigt in einer Grundmasse von Perlit Zementitnadeln und -adern, die fast immer senkrecht zur Oberfläche stehen. Während ein Teil dieser Nadeln sich nach dem Innern zu verjüngt, behält der andere dieselbe Breite bei, um plötzlich abzubrechen. Diese Zone ist übereutektisch, und ihre Breite ist gegeben durch die Länge der Zementitnadeln. An sie schließt sich die zweite Zone an, die bei 50facher Vergrößerung ganz homogen zu sein scheint. An ihrer unteren Grenze werden bei dieser Vergrößerung die ersten Ferritkörner sichtbar. Bei 360facher Vergrößerung erkennt man in der oberen Hälfte größere Mengen von Eisenkarbid, während in der unteren Hälfte Ferrit im Perlit überwiegt. Es besteht also innerhalb der Zone eine Konzentrationsabnahme des Kohlenstoffs, aber im Mittel enthält sie 0,9% C. Die dritte Zone ist untereutektisch. In ihr ist Ferrit primär ausgeschieden und durch Perlit getrennt, dessen Menge nach dem Innern zu allmählich abnimmt. Die Abnahme ist aber nicht überall die gleiche, sondern an einigen Stellen reichen die Perlitinseln weiter in das Ferritfeld hinein als an anderen. Die Grenzlinie ist keine Gerade, sondern verläuft zackig.

Bei Versuchen unterhalb 900° sind nur die Zonen 2 und 3 zu beobachten.

[1]) G. Grube u. W. v. Fleischbein, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 314.
[2]) G. Tammann u. K. Schönert, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 27.

Die Eindringungstiefe in Abhängigkeit von der Temperatur gibt Abb. 256, und zwar gibt Kurve I die Breite der ganzen karburierten Zone, Kurve II die Breite der Zonen 1 + 2, Kurve III die der Zone 1. Es ist beachtenswert, daß in Abb. 256 die Umwandlungspunkte des Fe bei 769° und 906° sich nicht durch einen Knick in der Kurve zu erkennen geben. Das kann in folgender Weise gedeutet werden.

Der Umwandlungspunkt bei 769°, bei dem sich $\alpha$-Fe in $\beta$-Fe umwandelt, wird durch das in geringen Mengen vorhandene Mn etwas herabgedrückt. Die bei 750° beobachtete kohlehaltige Zone ist also nicht auf ein Eindringen von C in $\alpha$-Fe zurückzuführen, sondern es liegt bei dieser Temperatur $\beta$-Fe vor.

Abb. 256.
Eindringungstiefe von C in Fe

Im Zustandsfeld des $\beta$-Fe tritt Diffusion ein, obwohl das $\beta$-Fe keinen C löst. Den Vorgang, der sich bei der Diffusion abspielt, hat man sich folgendermaßen vorzustellen. Trifft auf die an der Oberfläche liegenden Kristallite von $\beta$-Fe ein Überschuß von diffusionsfähigem C, so tritt die Umwandlung von so viel $\beta$-Fe in den $\gamma$-Mischkristall ein, als das Gleichgewicht zwischen $\beta$-Fe und $\gamma$-Mischkristall bei der betreffenden Temperatur erfordert. Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur; bei 770° enthält der $\gamma$-Mischkristall 0,4% C, bei 850° 0,2% C. Durch das andauernde Nachfließen des C von außen her in den $\gamma$-Mischkristall hinein wird die Gleichgewichtsgrenze in das Innere verschoben. Im Gebiet des $\beta$-Fe müßte also zwischen dem nicht kohlehaltigen $\beta$-Fe-Kern und der äußeren kohlehaltigen $\gamma$-Fe-Zone eine scharfe Grenze bestehen, an der sich der Kohlegehalt diskontinuierlich ändert. Eine solche Grenze konnte auch wirklich beobachtet werden, besonders bei den Versuchen zwischen 750—850°. Zwischen 850—900° trat sie nicht so deutlich hervor.

Im Zustandsfeld des $\beta$-Fe handelt es sich bei der beobachteten Kohlenstoffaufnahme demnach um eine Diffusion in $\gamma$-Fe. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtsgrenze

zwischen $\beta$-Fe und $\gamma$-Mischkristall ganz allmählich zu immer kleineren Konzentrationen von C, bis bei 906° der Punkt erreicht ist, an dem sich alles $\beta$-Fe in $\gamma$-Fe umlagert, ohne daß C zugegen ist. Es wird danach an diesem Punkt in der Kurve (Abb. 256) kein Knick auftreten können.

Bei der Diffusion zweier Metalle ineinander, welche miteinander kristallisierende Verbindungen bilden, können diese als Schichten zwischen den beiden Metallen entstehen.[1])

An einem Au-Plättchen in Berührung mit Sn bilden sich drei Schichten von den Zusammensetzungen AuSn, $AuSn_2$ und $AuSn_4$, deren Dicken mit der Zeit auf Parabeln zunehmen. Bei gleichen Dicken nimmt die Geschwindigkeit der Dickenzunahme mit wachsendem Au-Gehalt der drei Schichten schnell ab.

Beim Verzinken des Fe durch Eintauchen in flüssiges Zn bilden sich zwischen dem flüssigen Zn und dem Fe zwei Schichten, die eine besteht aus den Zn-reichen Mischkristallen mit 8—12% Fe und die auf der Fe-Seite aus den Kristallen $FeZn_3$.[2])

Die Bildung der aus den Schmelzen zweier Metalle kristallisierenden Verbindungen kann bei der Diffusion beider Metalle im festen Zustande ausbleiben, so bilden sich bei der Diffusion von Au in Pb bei 190° die beiden aus den Schmelzen kristallisierenden Verbindungen $Au_2Pb$ und $AuPb_2$ nicht, und bei der Diffusion von Cu in Mg im festen Zustande bildet sich von den aus den Schmelzen kristallisierenden Verbindungen $Cu_2Mg$ und $CuMg_2$ die erste nicht.

Andererseits kristallisieren aus den Schmelzen von Cu und Cd die Verbindungen $Cu_2Cd$, $Cu_3Cd_2$ und $CuCd_3$, nicht aber die Kristallart $Cu_4Cd_3$, die sich nur an den Berührungsstellen der beiden Kristallarten $Cu_2Cd$ und $Cu_2Cd_3$ bildet.[3])

## 7. Die Diffusion aus Mischkristallen

In den Kristallen schwingen die Atome um ihre Gitterpunkte, bei erhöhten Temperaturen können aber benachbarte Atome ihre Gitterplätze vertauschen. Dieser Platzwechsel tritt besonders bei den Mischkristallen in Erscheinung, wenn auf sie ein chemisches Agens wirkt, welches nur die eine Komponente des Mischkristalls anzugreifen vermag. Dann vermag das Agens die Mischkristalle,

---

[1]) G. Masing, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 265; G. Tammann u. H. J. Rocha, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 289.

[2]) W. Guertler, Intern. Z. f. Metallogr. **1** (1911), 353.

[3]) C. Jenkins u. D. Hanson, Journ. Inst. of Metals **31** (1924), 257.

welche mehr Atome der edleren Komponente als Atome der unedleren enthalten, bei tieferen Temperaturen nicht anzugreifen, aber wenn die Temperatur so weit gesteigert wird, daß der Platzwechsel merklich wird, also unedlere Atome aus dem Inneren mit edleren der Oberfläche ihre Plätze tauschen, so werden die unedleren vom Agens angegriffen. Hierauf beruht die uralte Feuerprobe des Au. Das aus dem Inneren diffundierende Cu wird oxydiert und bildet dünne Schichten von bunter oder schwarzer Farbe auf der Oberfläche des Probestückes.

Die mittleren Gewichtsabnahmen von Legierungsplättchen aus Ag und Au, die auf der Mikrowaage nach zweistündiger Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen in 0,001 mg für je 10 cm² Oberfläche bestimmt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.[1])

| | 84,6% Au<br>0,75 Mol Au | 64,6% Au<br>0,50 Mol Au |
|---|---|---|
| 100° | 1,5 | 0,25 |
| 150° | 0,3 | 0,16 |
| 200° | 8,1 | 20,5 |
| 250° | 11,2 | 28,0 |
| 300° | 28,0 | 44,9 |

Bei 100 und 150° liegen die Gewichtsabnahmen noch innerhalb der Wägungsfehler von 0,002 mg, bei 200° übersteigen sie diese um rund das Hundertfache und wachsen dann, wenn auch langsamer, an.

Der Platzwechsel der Ag- und Au-Atome wird also zwischen 150 und 200° merklich.

## 8. Die Diffusion bei 20°[2])

Auch bei 20° diffundieren zwei Metalle ineinander; allerdings ist zum Nachweis dieser geringen Diffusion die Anwendung des Elektrometers, des für den Nachweis geringer Konzentrationen eines unedleren Metalls auf einem edleren empfindlichsten Instrumentes, notwendig.

Bestreicht man ein edleres Metall mit einem unedleren und mißt die Spannung des bestrichenen edleren Metalls gegen eine Elektrode aus dem nichtbestrichenen Metall in der Lösung eines Salzes des unedleren Metalles mit dem Elektrometer in Abhängigkeit von der Zeit, so sinkt mit der Zeit die Spannung zuerst langsam, dann schnell und schließlich wieder langsam.

---

[1]) G. Tammann u. E. Brauns, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 209.

[2]) G. Tammann u. W. Wiederholt, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 67.

Schließt man ein galvanisches Element, bestehend aus zwei verschiedenen Metallen, welche in die Lösung eines Salzes des unedleren Metalles tauchen, auf einige Zeit kurz und mißt nach Öffnung der Kette ihre Spannungen in Abhängigkeit von der Zeit, so nimmt die zuerst geringe Spannung mit der Zeit auf der gestrichelten Kurve der Abb. 257 zu. Diese Erholungskurve ist das Spiegelbild der Erholungskurve der mit dem unedleren Metall bestrichenen Elektroden.

Trägt man die Spannungen $\pi$ beider Arten von Erholungskurven in Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit $t$ auf, so erkennt man, daß sie aus zwei oder drei geradlinigen Stücken bestehen. Die Neigungen der Geraden $ab$ und $bc$ (Abb. 257) ändern sich mit der Zahl der Bestreichungen oder der Dauer des Kurzschlusses, dem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten, der Temperatur und dem hydrodynamischen Zustande des Elektrolyten. Dagegen ist die Neigung der dritten logarithmischen Geraden $cd$ von diesen Bedingungen unabhängig, sie wird nur bestimmt von der Konzentration des unedleren Metalles, welche sich durch Diffusion des unedleren Metalles aus tieferen Schichten an der Oberfläche des edleren einstellt.

Abb. 257.
Erholungskurve der Elektroden

Die Neigungen der dritten logarithmischen Geraden $\frac{\pi_2 - \pi_1}{\log t_2 - \log t_1}$ sind proportional den Konzentrationsabnahmen des unedleren Metalls an der Oberfläche des edleren in der Zeiteinheit, also auch ein Maß des Diffusionsstromes des unedleren Metalls aus dem edleren.

Wenn durch mindestens 10 Bestreichungen eine hinreichende Menge des unedleren Metalls auf die Oberfläche des edleren gebracht ist, so sind die Neigungen der dritten logarithmischen Geraden bei der Erholung der bestrichenen und der vom Kurzschluß sich erholenden Elektroden bis auf das Vorzeichen einander gleich, was aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

| :tallpaare | $\frac{\pi_2 - \pi_1}{\log t_2 - \log t_1}$ Erholung nach dem Bestreichen | Erholung dem Kur: |
|---|---|---|
| Pt–Cu | 0,100 | 0,105 |
| Au–Pb | 0,053 | 0,045 |
| Au–Cd | 0,070 | 0,071 |
| Ag–Pb | 0,080 | 0,062 |
| Ag–Cd | 0,153 | 0,152 |
| Cu–Pb | 0,038 | 0,040 |
| Cu–Cd | 0,064 | 0,063 |

Das Bestreichen von Ag, Cu, Sn, Fe und Cd mit dem härteren Zn hat nur ein geringes Anwachsen der Spannung, um 0,05 Volt, zur Folge.

Temperaturänderungen zwischen 20° und 80° sind auf die dritte Erholung nach dem Kurzschluß von keinem Einfluß. Die dritten logarithmischen Geraden für verschiedene Temperaturen verlaufen einander parallel. Die Geschwindigkeit der Abdiffusion des unedleren Metalls hängt also überraschenderweise von der Temperatur nicht ab.

In den aus Schmelzen entstandenen Mischkristallen wird die Diffusion erst bei sehr erheblich höheren Temperaturen merklich. Ihre Gitterpunkte werden von den verschiedenen Atomarten besetzt. Bei den Erholungsversuchen handelt es sich um das Eindringen fremder Atomarten in ein schon mit Atomen besetztes Gitter, die in ihm keine unbesetzten Gitterpunkte vorfinden, um die sie ihre Schwingungen ausführen könnten, sie müssen sich also als Fremdlinge im Gitter bewegen. Wahrscheinlich treffen sie beim Eindringen in die Tiefe des edleren Metalls auf größere Widerstände als auf dem Wege, den sie beim Eindringen zurückgelegt haben, daher wird wohl ihr Rückstrom zur Oberfläche schneller vor sich gehen als in die Tiefe.

## E. Die Kennzeichen einer chemischen Verbindung

Der Begriff der chemischen Verbindung ist auf atomistischem Boden entstanden und setzt gewisse, nicht näher zu definierende Kräfte als wirksam zwischen den die Verbindung bildenden Atomen voraus. Seine Berechtigung findet dieser Begriff darin, daß sich jene Atome in Gasen und Flüssigkeiten als ein Komplex zusammen bewegen.

In Kristallen ist die Molekularbewegung bei Temperaturen unterhalb ihrer Schmelzpunkte nicht erloschen. Zwei sich berührende

Kristalle verschiedener Zusammensetzung diffundieren ineinander, wenn sie isomorph sind, auch wenn sie aus recht komplizierten Molekülen aufgebaut sind.

Die Zahl der Platzwechsel in der Zeiteinheit nimmt vom Schmelzpunkt an mit sinkender Temperatur schnell ab und wird bei Metallen bei etwa $^1/_3$ der absoluten Schmelztemperatur unmerklich.

Wäre bei gleichen Gitterarten der kristallisierten Komponenten und der Verbindung für eine bestimmte Temperatur der Wärmeinhalt der Verbindung gleich der Summe der Wärmeinhalte der Komponenten, so würde für die Schwingungen der Moleküle keine Energie zur Verfügung stehen. In Wirklichkeit trifft aber diese Additivität, das Gesetz von F. NEUMANN und H. KOPP, nicht genau zu, so daß für die Schwingungen der Moleküle geringe, aber merkliche Energiebeträge zur Verfügung stehen. Man darf sich also vorstellen, daß auch bei sehr tiefen Temperaturen in den Kristallen und Gläsern außer den Schwingungen der Atome auch die der Moleküle geringeren Energiebetrages sich vollziehen.

Beim Vorgange der Kristallisation kann eine lückenlose Mischungsreihe binärer Schmelzen sich in Kristallkonglomerate verwandeln, die innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes aus Gemengen je zweier Kristallarten bestehen, dem ein Konzentrationsgebiet folgt, in dem die eine Kristallart durch eine andere ersetzt ist, und das kann sich mehrfach wiederholen. Mischkristallreihen treten in diesem Falle nicht auf, oder jede der sich bildenden Kristallarten hat, wie sich auch die Zusammensetzung der Schmelze ändert, eine ganz bestimmte Zusammensetzung. Solche Kristallarten wollen wir singuläre Kristallarten nennen.

Nun hat die Erfahrung an Hand der thermischen Analyse gelehrt, daß die Zusammensetzung singulärer Kristallarten immer dem Gesetz der multiplen Proportionen entspricht. Hierauf fußend, hat man die betreffenden singulären Kristallarten als Verbindungen angesprochen, obwohl für sie der Nachweis, daß ihre Atomkomplexe (Moleküle) sich selbständig bei der Diffusion fortbewegen, in der Regel nicht erbracht worden ist.

Die Bildung der singulären Kristallarten vollzieht sich entweder direkt aus der Schmelze, in welchem Falle sich auf der Schmelzkurve ein Maximum bei der Zusammensetzung der Schmelze findet, die gleich ist der singulären Kristallart, oder sie geht in der Weise vor sich, daß eine aus der Schmelze schon ausgeschiedene singuläre Kristallart bei einer bestimmten Temperatur mit einer Schmelze be-

stimmter Zusammensetzung, die aber nicht multiplen Proportionen entspricht, eine neue singuläre Kristallart bildet.

Es kommt aber auch vor, daß die Zusammensetzung nicht singulärer Kristallarten, eines Endgliedes einer Mischkristallreihe, multiplen Proportionen entspricht. Beispielsweise entspricht die Zusammensetzung des Endgliedes der Mischkristallreihe Zn–Cu von 31—40% Cu mit 40% Cu innerhalb der Fehlergrenzen der Formel $Zn_3Cu_2$ und die des Endgliedes der Mischkristallreihe Fe–Si der Formel $Fe_2Si$. Beim Mn–Sb treten mehrere Mischkristallreihen auf, eine derselben reicht von $Mn_3Sb_2$ bis MnSb. Andere Endglieder von Mischkristallreihen, deren Zusammensetzung multiplen Proportionen entspricht, sind: FeAl, $Al_3Mg_4$, SbSn, $PbTl_3$, $BiTl_2$, $Ag_2Al$, $Ag_3Al$ und $Ag_2Cd_3$.

Ferner sind gewisse Endglieder von Mischkristallreihen durch einen maximalen Schmelzpunkt ausgezeichnet, wie TlCa, $PbCa_2$ und $Cu_4Ca$.

Auf Grund des Zustandsdiagrammes allein kann in diesen Fällen nicht entschieden werden, ob hier eine Verbindung vorliegt oder nicht. Ebenso kann die Frage, ob ein Mischkristall, der vor anderen Gliedern der Reihe durch ein Maximum der Schmelzkurve ausgezeichnet ist, einer Verbindung entspricht, auf Grund dieses Maximums allein nicht entschieden werden. Beispiele: ZnAu, $Tl_2Pb$ und MgAg.

Diese Fragen könnten entschieden werden durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der fraglichen Kristallart in einem Metall, das mit beiden Komponenten der Kristallart keine Verbindungen bildet.

v. Wartenberg[1]) hat durch Bestimmung der Dampfdichte von $MgZn_2$ bei 1300° zeigen können, daß ihr Dampf vollständig dissoziiert ist, während nach Berry[2]) bei 600° Zn und $MgZn_2$ noch durch Destillation getrennt werden können. Auch von der Verbindung $Na_3Hg$ konnte v. Wartenberg zeigen, daß sie bei 400° unzersetzt destilliert.

Die Lichtbogenspektren der Kristallarten $Cu_3Sb$ und $Zn_3Cu_2$ sind die Summen der Spektren ihrer Komponenten.[3]) Dagegen treten im Lichtbogenspektrum von $Mg_3Sb_2$ zwei Linien auf, die dem Mg- und Sb-Spektrum fehlen, und die Mg-Linie 383 ist er-

---

[1]) H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **20** (1914), 443.

[2]) A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. London A. **86** (1911), 67.

[3]) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 76.

heblich verbreitert. Im allgemeinen besteht das Lichtbogenspektrum einer Metallverbindung aus den Linien ihrer Komponenten, und die kleinen Abweichungen von dieser Regel reichen nicht hin, um mit Sicherheit die Existenz von Metallverbindungen bei den hohen Temperaturen des Lichtbogens zu beweisen.

## 1. Die Affinitätskonstanten einiger Metallverbindungen[1]

Löst man in Hg ein unedleres Metall auf, so ändert sich die Spannung $\pi$ des Amalgams linear mit dem Logarithmus der Konzentration $c$ des unedleren Metalls, Linie *1*, Abb. 258. Bestimmt man dieselbe Abhängigkeit, nachdem man zum Hg zuvor ein Metall zugesetzt hat, das edler ist als das Metall, dessen Konzentration sich ändert, so ändert sich die Spannung $\pi$ in Abhängigkeit von $\log c$ entweder auf einer fast geraden Linie *2*, die nur wenig unterhalb der Geraden *1* verläuft, oder auf der Linie *3*, auf der eine sehr starke Spannungsänderung stattfindet bei einem $c$-Wert, der der Formel einer Verbindung der beiden gelösten Metalle $A_m B_n$ entspricht. Die Linie *2* entspricht solchen Metallpaaren, deren Verbindungen, gelöst in Hg, verschwindend kleine Affinitätskonstanten haben, die Linie *3* dagegen Metallpaaren mit sehr großen Affinitätskonstanten.

Abb. 258.
Konzentrations-Spannungskurven von Amalgamen

Wenn gleichen Spannungen der binären und ternären Amalgame gleiche Konzentrationen des unedleren Metalles entsprechen, so kann die Konzentration $x$ des unedleren, unverbundenen Metalls leicht berechnet werden. Die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[A_m B_n]}{[A]^m [B]^n} = K \quad \text{wird dann} \quad \frac{(A-x) + (A-x)\dfrac{n \cdot a_B}{m \cdot a_A}}{x^m \left(B - (A-x)\dfrac{n \cdot a_B}{m \cdot a_A}\right)^n} = K.$$

In dieser Gleichung bezeichnen $a_A$ und $a_B$ die Atomgewichte der beiden gelösten Metalle. Die Affinitätskonstante $K$ ist also die einzige Unbekannte.

[1]) W. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **124** (1922), 105.

Es ergab sich, daß die Verbindungen von Zn mit Cu oder Ag, gelöst in Hg, praktisch fast vollkommen dissoziiert sind, daß dagegen der Verbindung ZnAu eine sehr hohe Affinitätskonstante, $3{,}4 \cdot 10^7$, zukommt. Bei den Cd–Cu- und Cd–Ag-Amalgamen wurden sehr geringe Andeutungen für die Bildung von Verbindungen gefunden, während solche bei den Cd–Au-Amalgamen fehlen. Bei den Pb–Ag-Amalgamen waren keine Anzeichen einer Pb–Ag-Verbindung zu bemerken, wohl aber traten bei den Pb–Au-Amalgamen schwache Anzeichen von Pb–Au-Verbindungen hervor. Für die Verbindung $CeSn_2$, gelöst in Hg, ergab sich eine Affinitätskonstante von rund $1 \cdot 10^{40}$, für $Ce_4Bi_3$ zu $1 \cdot 10^{120}$ und für $Mg_2Sn$ zu $1{,}1 \cdot 10^{10}$.

Die Affinitätskonstanten der Metallverbindungen sind außerordentlich verschieden. Während ein Teil derselben, gelöst in Hg, praktisch völlig dissoziiert sind, sind andere nicht merklich dissoziiert. Zu den ersten gehören die Verbindungen derjenigen Metallpaare, deren Schmelzkurven von der geraden Verbindungslinie der Schmelzpunkte beider Metalle nicht wesentlich abweichen. Wenn aber auf der Schmelzkurve ein deutlich ausgeprägtes Maximum auftritt, dann ist die betreffende Metallverbindung, gelöst in Hg, nicht merklich dissoziiert.

## 2. Die Bildung von Metallverbindungen in flüssigem Ammoniak

In einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak lösen sich bestimmte Mengen folgender Elemente auf: S, Se, Te, As, Sb, Bi, Sn und Pb, wobei sich die Farbe der Lösungen ändert.[1]) Bei der Elektrolyse dieser Lösungen geht das Na an die Kathode, das Sn und Pb an die Anode. Bei der Elektrolyse der mit Blei gesättigten Lösung scheiden sich beim Durchgang von 1 Faraday 2,26 Grammatome Blei ab, der Verbindung $Na_4Pb_9$ würden 2,25 Grammatome Blei entsprechen. Im allgemeinen sind die Zusammensetzungen der in flüssigem Ammoniak gelösten Verbindungen nicht identisch mit den aus dem Schmelzfluß erhaltenen. Aus Legierungen von Na mit Sn oder Pb, die etwas mehr Sn oder Pb enthalten, als der Zusammensetzung $Na_4Sn_9$ oder $Na_4Pb_9$ entspricht, löst Ammoniak die Verbindungen $Na_4Sn_9$ und $Na_4Pb_9$ unter Hinterlassung des überschüssigen Sn und Pb.[2]) Dampft man diese Lösungen ein, so hinterbleiben dunkel gefärbte Ammoniakate, denen das Ammoniak bei bestimmten

---

[1]) C. A. Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 1216.

[2]) E. Zintl u. A. Harder, Z. phys. Chem. A **154** (1931), 47.

Drucken entzogen werden kann, was auf ihre kristalline Struktur hinweist.[1]) Bei vollständiger Entziehung des Ammoniaks hinterbleiben schwarze Rückstände, welche aber gasförmiges Ammoniak nicht aufnehmen.

### 3. Die Bildung von Metallverbindungen beim Fällen eines edleren Metalles durch ein unedleres

Aus den konzentrierteren Lösungen edlerer Metalle fällen unedlere das edlere Metall, indem sie sich entweder mit einer Schicht des edleren Metalls überziehen, oder diese als Pulver abscheiden. Aus sehr verdünnten Lösungen der Salze edlerer Metalle scheiden sich beim Einführen eines unedleren Metalls nicht selten Niederschläge ab, die beide Metalle enthalten und deren Zusammensetzung in einigen Fällen multiplen Proportionen entspricht.[2])

$Cu_3Sn$. Aus einer verdünnten Lösung von $SnCl_2$ fällt Kupfer einen grauen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu_3Sn$. Dieser Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung wie die schönen blaugrauen Kristalle $Cu_3Sn$, die aus der Schmelze kristallisieren. Sie unterscheiden sich aber dadurch, daß die graue Fällung eine unedlere Spannung zeigt als die aus der Schmelze entstandene. Dementsprechend fällt das graue Pulver Kupfer aus seinen Lösungen und entwickelt mit Säuren langsam Wasserstoff, während die aus der Schmelze entstandenen Kristalle weder Kupfer fällen, noch Wasserstoff entwickeln. Die Röntgenspektren beider Körper sind verschieden.

$AuCd_3$. In wäßrigen verdünnten Lösungen von $AuCl_3$ überzieht sich Cadmium mit einem grauen Niederschlag von der Zusammensetzung $AuCd_3$. Aus der Schmelze kristallisiert dieselbe Verbindung. Die Röntgenspektren beider Verbindungen sind unerwarteterweise identisch (P. A. Thiessen).

## F. Das Verhalten der Metalle in binären Mischungen zueinander

Die Beschreibung des Verhaltens der chemischen Elemente zueinander, deren weit überwiegende Anzahl Metalle sind, ist eine Hauptaufgabe der anorganischen Chemie. Seit Berzelius hat man an

---

[1]) P. A. Thiessen u. O. Körner, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 83.

[2]) F. Mylius u. O. Fromm, Ber. **27** (1894), 630.

dieser Aufgabe gearbeitet, indem man das Verhalten der Metalloide zu den Metallen und das der binären Verbindungen zueinander näher untersuchte. Im wesentlichen blieb die von BEZRELIUS ausgebaute anorganische Chemie die Chemie des Sauerstoffs bis auf unsere Tage. Als man über starke elektrische Ströme verfügen konnte, suchte man besonders das Verhalten des Kohlenstoffs zu Metallen näher zu untersuchen, indem man auf die erschmolzenen Massen, Gemenge mehrerer Kristallarten, die Rückstandsanalyse und andere Notbehelfe anwandte. In der Hauptsache stand man aber der Aufgabe, die Verbindungsfähigkeit der Elemente untereinander umfassend und eingehend zu beschreiben, hilflos gegenüber. Es fehlte an Methoden, nach denen man diese Aufgabe lösen konnte.

Erst nachdem die Lehre von dem heterogenen Gleichgewicht sich entwickelt hatte, und die Schwierigkeiten der Messung hoher Temperaturen überwunden waren, erschienen die ersten brauchbaren Arbeiten über das gegenseitige Verhalten von Metallen.

BAKHUIS ROOZEBOOM, ROBERTS-AUSTEN, HEYCOCK und NEVILLE und KURNAKOW haben mit ihren Schülern die ersten Schritte in dieser Richtung getan. Die Art, wie sie verfuhren, hatte sich an dem Studium der Gleichgewichte der Salzhydrate mit ihren Lösungen durch PFAUNDLER und ROOZEBOOM entwickelt. Dieses Verfahren bedurfte in seiner Anwendung auf Legierungen noch einer Abänderung. Man hatte fast nur dem Beginn der Kristallisation seine volle Aufmerksamkeit zugewandt, die Erscheinungen zum Schluß der Kristallisation aber nicht genügend verwertet. Nachdem diesem Mangel durch Entwicklung der thermischen Analyse abgeholfen war, konnte die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen und der gesättigten Mischkristalle in exakterer Weise als früher unternommen werden.

Das Verhalten zweier Stoffe zueinander wird durch ihr Zustandsdiagramm vollständig und in kürzerer und übersichtlicherer Weise, als man das früher konnte, beschrieben. Allerdings darf man nicht vergessen, daß das, was das Zustandsdiagramm über die Verbindungsfähigkeit der Elemente aussagt, sich nur auf das Temperaturintervall bezieht, in dem die beiden Elemente untersucht sind. Würde man z. B. flüssigen $N_2$ und $O_2$ mischen und auf Grund von Abkühlungskurven ihr Zustandsdiagramm bei Temperaturen unterhalb ihrer kritischen Temperaturen bestimmen, so würde man zu dem Resultate kommen, daß $O_2$ und $N_2$ keine Verbindung miteinander eingehen. Dieses Resultat ist aber nur für das untersuchte

Temperaturintervall richtig und wird bekanntlich erst unrichtig, wenn man es für sehr viel höhere Temperaturen verallgemeinert. In Analogie mit diesem Beispiel wäre es wohl möglich, daß zwei Metalle, die beim Erhitzen ihrer flüssigen Mischungen auf einige 100° über die Schmelzpunkte ihrer Komponenten keine Verbindung geben, wie Bi und Pb oder Bi und Sn, doch noch zu Verbindungen zusammentreten können, wenn man ihre flüssigen Mischungen oder die Mischungen ihrer Dämpfe auf weit höhere Temperaturen erhitzt. Bei den beiden angeführten Beispielen hat sich allerdings nach Erhitzen der flüssigen Mischungen auf 1500° nichts gezeigt, was auf Bildung einer Verbindung bei höheren Temperaturen schließen ließe.

Diese Einschränkungen betreffen aber nicht die Methode selbst. Denn wenn sich nach sehr starkem Erhitzen die Moleküle einer Verbindung in den flüssigen Mischungen gebildet hätten und diese sich bei der Abkühlung in Form von Kristallen ausscheiden würden, so könnte ihre Ausscheidung der thermischen Analyse nicht entgehen.

Es ist aber noch eine zweite Einschränkung der gewonnenen Resultate, die uns die Zustandsdiagramme in so übersichtlicher Weise wiedergeben, zu berücksichtigen. Die thermische Analyse kann uns natürlich nur von den Molekülarten der flüssigen Mischungen, die sich kristallbildend betätigen, Auskunft geben. Über diejenigen Molekülarten aber, die sich beim Vorgang der Kristallisation durch chemischen Umsatz in die kristallbildenden Moleküle umwandeln, kann sie naturgemäß keinen Aufschluß geben, da sie die Vorgänge beim Heterogenwerden der flüssigen Mischungen beschreibt und nicht die homogenen flüssigen Mischungen als solche studiert. Man darf aber wohl behaupten, daß kristallbildend sich in der Regel die stabilsten Molekülarten betätigen, und daß die instabileren Molekülarten, von denen gewiß viele Arten in den Schmelzen existieren werden, bei der Kristallisation verschwinden. Die thermische Analyse stellt also im allgemeinen nur die Existenz und Zusammensetzung der stabilsten, kristallbildenden Moleküle fest. Damit hat man sich zu begnügen. Denn die vollständige Analyse aller in flüssigen Mischungen vorhandenen Molekülarten ist eine Aufgabe, die zurzeit angebahnt ist, deren Lösung aber noch in weitem Felde liegt, und die zu ihrer Lösung eine ganz ungemein detaillierte Kenntnis der Eigenschaften flüssiger Metallgemische bei höheren Temperaturen erfordern würde, über die man in umfassender Weise sobald nicht verfügen wird.

Aber auch die Untersuchung des gegenseitigen Verhaltens der Elemente mit Hilfe der thermischen Analyse stößt nicht selten auf Schwierigkeiten, die vor allem in der Seltenheit einer Reihe von Elementen oder in dem Umstande, daß dieselben im metallischen Zustande schwer herzustellen sind, ihren Grund haben. In solchen Fällen kann die normale Menge von 20 g zur Bestimmung einer Abkühlungskurve sehr erheblich verringert werden. Es ist sehr wohl möglich, bei Anwendung sehr dünner Drähte als Thermoelement und sehr dünner Schutzröhren des Thermoelements auch mit Mengen von 1 g noch deutliche Abkühlungskurven zu erhalten.[1]) Da zur Herstellung von Schliffen noch viel geringere Mengen hinreichen, so stände der Untersuchung so seltener Elemente, wie Ga, Ge und In, kein Hindernis im Wege, sind doch diese Elemente aus ihren Oxyden leicht herzustellen. Schwieriger wird die Beschaffung des Materials, wenn das Oxyd schwer reduzierbar ist, wie bei den Metallen der seltenen Erden, besonders wenn das betreffende Metall außerdem wirklich selten ist.

Wenn der Siedepunkt des einen Elements bei einer tieferen Temperatur liegt als der Schmelzpunkt des anderen Elements, so kann das Zusammenschmelzen der beiden Elemente nur unter höherem Druck vorgenommen werden. Da diese Operation nur in druckfesten Gefäßen auszuführen ist, so sind die entsprechenden Metallpaare bisher nicht untersucht worden. Ein Anfang in dieser Richtung liegt für die Legierungen des Zn und Fe[2]) vor.

Es würde weit über den Rahmen dieses Lehrbuches gehen, wollten wir hier die Zustandsdiagramme der untersuchten Metallpaare wiedergeben. Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Zustandsdiagramme befindet sich in LANDOLT-BÖRNSTEIN's Physikalisch-chemischen Tabellen. Ein Literaturverzeichnis ist am Ende dieses Lehrbuches zu finden.

Wenn also auch aus diesen Gründen von einer Wiedergabe der Zustandsdiagramme der bisher untersuchten Metallpaare abgesehen werden muß, so werden im folgenden doch die Hauptresultate dieser Untersuchungen in abgekürzter Form wiedergegeben werden. Dabei werden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. Die Verbindungsfähigkeit der Metalle untereinander. Diese Eigenschaft tritt bei den Metallen außerordentlich deutlich hervor,

[1]) G. MASING u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 183.
[2]) U. RAYDT u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 257.

indem eine große Reihe von Metallen miteinander keine Verbindungen eingehen, während andererseits viele Metalle mehr oder weniger zahlreiche Verbindungen bilden.

2. Die Formeln dieser Verbindungen haben vom Standpunkt der Valenzlehre besonderes Interesse, da es sich hier durchweg um die einfachsten, nämlich die binären Verbindungen zweier Elemente handelt.

3. Von Bedeutung ist es, ob zwei Metalle im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind oder nicht. Wenn die beiden flüssigen Metalle sich beim Schmelzpunkt des schwerer schmelzenden Metalles nicht oder kaum gegenseitig lösen, so kristallisieren sie fast unverändert aus den beiden flüssigen Schichten. Man beschrieb früher dieses Verhalten durch die Bemerkung: „Die beiden Metalle bilden keine Legierungen."

4. Von größter Bedeutung ist schließlich noch die Fähigkeit der beiden Metalle oder ihrer Verbindungen, sich im anisotropen Zustande gegenseitig zu lösen, Mischkristalle miteinander zu bilden, da die praktisch verwendeten Legierungen, welche eine Kaltbearbeitung vertragen, ausschließlich aus Mischkristalliten bestehen. Die Kenntnis der Konzentration der Endglieder der Mischkristallreihen ist daher von Bedeutung. Strenggenommen werden stets von einem Kristall, der sich aus einer Flüssigkeit bildet, welche fremde Stoffe enthält, die fremden Stoffe, wenn auch nur in Spuren, aufgenommen werden. Praktisch ist aber die Löslichkeit fremder Stoffe in Kristallen häufig zu vernachlässigen. In diesem Sinne ist auch bei den entsprechenden Löslichkeitsangaben verfahren.

In den folgenden Tabellen beschreibt eine die Mischbarkeit je eines Metallpaares im flüssigen und festen Zustande, die andere, gegenständige, gibt die Formeln der Metallverbindungen.

Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

$f \sim$ Mischbarkeit im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen,
$fL$ Mischungslücke im flüssigen Zustande,
$K \sim$ lückenlose Reihe von Mischkristallen,
$KL$ Lücke in der Reihe von Mischkristallen,
0 keine chemische Verbindung.

Wenn die Zusammensetzung der Verbindung nicht sicher festgestellt werden konnte, so ist auf ihr Vorhandensein durch den Buchstaben X oder Y, wie beim Cd–Sb, Cu–Pt und Pt–Pb, hingewiesen.

Die Konzentrationsgrenzen (in Gewichtsprozenten) der Mischungslücken im flüssigen und im anisotropen Zustande sind durch die den Zeichen $fL$ und $KL$ beigeschriebenen Zahlen angegeben.

Es ist also für Cu und Ag zu lesen: Cu und Ag mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen. Bei 778° reicht die Mischungslücke von 4,5—91% Ag, bei 20° von 0—98% Ag. In der gegenständigen Tabelle findet man, daß Cu und Ag keine Verbindung bilden.

Die Abhängigkeit der Mischungslücken von der Temperatur ist nur in relativ wenigen Fällen eingehender verfolgt worden. Gewöhnlich bezieht sich die Angabe auf die nach der thermischen Analyse bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit durch Extrapolation der eutektischen Haltezeiten auf Null ermittelten Zusammensetzungen der beiden gesättigten Mischkristalle. Dieses Verfahren gibt wegen zu langsamer Diffusion zu große Mischungslücken.

## Anmerkungen zu den Tabellen 13—21

1. Versuche, Cd–Cr-Legierungen herzustellen, mißlangen, weil Cr-Stücke bei 650° von Cd nicht benetzt wurden.

2. Wegen Abdestillieren des Zn bei höheren Temperaturen gelingt es nicht, Zn-reiche Zn–Cr-Legierungen herzustellen.

3. Zn–Fe aus der Struktur von unter Druck hergestellten Legierungen.

4. Von 0—50,4 Ni von Tafel aus dem ternären System Cu–Ni–Zn extrapoliert.

5. Die Ausarbeitung des Schmelzdiagramms Cd–Fe scheitert an der zu großen Flüchtigkeit des Cd.

6. Durch Zusatz von Co wird der Schmelzpunkt des Cd um 6° erniedrigt. Die Ausarbeitung des Diagramms scheitert an der zu großen Flüchtigkeit des Cd.

7. Die Bildung der Verbindung AlSb erfolgt nicht sofort.

8. Wegen Flüchtigkeit des Tl ist es nicht möglich, bei Atmosphärendruck Tl–Fe-Legierungen herzustellen.

9. Co ist in Tl nur zu 2,5—3% löslich. Geschmolzenes Co kann nicht mehr als 2,87% Tl lösen, ein Tl-Überschuß destilliert ab.

10. Au–Se. Wegen Flüchtigkeit des Se kein nennenswerter Erfolg.

## Tab. 13a. Mischbarkeit und Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

| | Cu | Ag | Au | Mg | Zn | Cd | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | f ~<br>KL 4,5 bis 91 Ag bei 779°<br>0—98 Ag bei 20° | | | | | | |
| Au | f ~<br>K ~ | f ~<br>K ~ | | | | | |
| Mg | f ~<br>KL 3 bis 100 Mg bei 730°<br>1—100 Mg bei 400° | f ~<br>KL 8—12,5 u. 28—100 Mg | f ~<br>KL etwa 2,9 bis 7,2 u. 15,7—100 Mg | | | | |
| Zn | f ~<br>KL 38—46; 50—58; 67—78 u. 86—98 Zn | f ~<br>KL 24—36,5; 41—47,6; 51—60 u. 80—96 Zn | f ~<br>KL 12,5—15,5; 30,5—35,5 u. 61—79 Zn | f ~<br>KL 0—94 Mg bei 350°<br>0—98 Mg bei 20° | | | |
| Cd | f ~<br>KL 0—70,5 u. 75,3 bis 100 Cd | f ~<br>KL 36—61; etwa 64,3 bis etwa 72 u. 81,7—94 Cd | f ~<br>KL 25—32; 43—47; 48—62 u. 64—97 Cd | f ~<br>KL etwa 8 bis 10 Mg bei 357°<br>etwa 24,5 bis 28,5 Mg bei 20° | f ~<br>KL 3,7—95,7 Cd bei 263°<br><1—> 98 Cd bei 20° | | |
| Hg | f ?<br>KL 0 bis 76 Cu | f ~<br>KL 0—83 Ag | f ~<br>KL 0—88 Au | | f ~<br>KL 0—67 Hg | f ~<br>KL 34,8 bis 37,3 Hg bei 188°<br>30,7—48,5 Hg bei 25° | |
| Al | f ~<br>KL 9—16; 23—25 u. 27,5—94,3 Al bei 548°<br>. . . .—99,5 Al bei 20° | f ~<br>KL 45—95,2 Ag bei 558°<br>1—95,2 Ag bei 20° | f ~<br>KL <5—100 Al | f ~<br>KL 15—. . . Mg bei 451°<br>etwa 5—37; 38,5—47 u. 59—91 Mg bei 20° | f ~<br>KL 1—92 Al bei 100°<br>1—62 Al bei 443° | fL 0—100 Cd<br>KL<0,97—100 Cd bei400° | |
| Tl | fL 35,1 bis 98,2 Tl<br>KL 0 bis 100 Tl | f ~<br>KL 0—100 Tl | f ~<br>KL <4—100 Tl | f ~<br>KL 46,5—100 Tl | fL 2—95 Tl<br>KL 0—100 Tl | f ~<br>KL? 0—100 Tl | f ~<br>KL 7—21 u. 39? bis 100 Tl |
| Sn | f ~<br>KL 13 bis 99 Sn | f ~<br>KL 10—13; 19—26 u. 27—100 Sn | f ~<br>KL 4—100 Sn | f ~<br>KL 0—100 Sn | f ~<br>KL 0—99 Sn | f ~<br>KL 0—92,5 Sn bei 178°<br>0—98 Sn bei 20° | f ~<br>KL 0 bis 78 Sn |
| Pb | fL 40 bis 92,5 Pb<br>KL 0 bis 100 Pb | f ~<br>KL 0—100 Pb | f ~<br>KL 0—100 Pb | f ~<br>KL 18—100 Pb | fL 1—95 Pb<br>KL 0—100 Pb | f ~<br>KL 0—91 Pb | f ~<br>KL 0 bis 65 Pb |
| Sb | f ~<br>KL etwa 8—30; 38—99 Sb | f ~<br>KL 15—100 Sb | f ~<br>KL 1—100 Sb | f ~<br>KL 0—100 Sb | f ~<br>KL 0—100 Sb | f ~<br>KL 0—100 Sb für das stabile, 0—41 u. 53—100 Sb für das instabile System | |
| Bi | f ~<br>KL 0 bis 100 Bi | f ~<br>KL 5—100 Bi | f ~<br>KL 4—100 Bi | f ~<br>KL 0—100 Bi | fL 15—98 Bi<br>KL 0—98 Bi | f ~<br>KL 0—100 Bi | f ~<br>KL 0 bis 100 Bi |
| Cr | fL 38 bis 92 Cr<br>KL 0 bis 97 Cr | fL 3—92 Cr<br>KL 0—100 Cr | f ~<br>KL über 1022°: 12—90 Cr<br>unter 1022°: 7—90 Cr | | 2] | 1] | |
| W | fL 0—100 W<br>KL 0 bis 100 W | fL 0—100 W<br>KL 0—100 W | | | | | |
| Mn | f ~<br>KL etwa 20—98 Mn bei 20° | fL 31—94 Mn<br>KL 20—100 Mn | f ~<br>K ~ | f ~<br>KL 3,4—100 Mn bei 645°<br>0—100 Mn bei 20° | f ~<br>KL 0—? Mn | Mn in siedendem Cd unlöslich | |

## Tab. 13 b. Formeln der Metallverbindungen

| | Cu | Ag | Au | Mg | Zn | Cd | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 0 | | | | | | |
| Au | aus fester Lösung:<br>$AuCu$<br>$AuCu_3$ | 0 | | | | | |
| Mg | $CuMg_2$<br>$\underline{Cu_2Mg}$ | $AgMg$<br>$AgMg_3$ | $AuMg$<br>$AuMg_2$<br>$AuMg_3$<br>$Au_2Mg_5$ | | | | |
| Zn | $Cu_2Zn_3$ ? *)<br>$CuZn$ ? | $AgZn$<br>$Ag_2Zn_3$<br>$Ag_2Zn_5$ | $Au_3Zn$<br>$AuZn$<br>$AuZn_3$ | $MgZn_5$<br>$MgZn_2$<br>$\underline{MgZn}$ | | | |
| Cd | $\underline{Cu_2Cd}$<br>$Cu_4Cd_3$<br>$Cu_2Cd_3$<br>$CuCd_3$ | $AgCd_4$ ?<br>$AgCd_3$<br>$Ag_2Cd_3$ *)<br>$AgCd$ | $AuCd$<br>$AuCd_3$ | aus fester Lösung: $MgCd_3$<br>$\underline{MgCd}$<br>$Mg_3Cd$ | 0 | | |
| Hg | $CuHg$ | $Ag_3Hg_4$ | $Au_2Hg$<br>$Au_3Hg$ | | 0 | 0 | |
| Al | $CuAl_2$<br>$CuAl$ ?<br>$Cu_3Al_2$ ? | $\underline{Ag_3Al}$ *)<br>$Ag_2Al$ *) | $Au_4Al$; $Au_5Al_2$<br>$Au_2Al$<br>$\underline{AuAl}$; $AuAl_2$ | $Al_3Mg_2$<br>$\underline{Al_2Mg_3}$ | $\underline{Al_2Zn_3}$ | 0 | |
| Tl | 0 | 0 | 0 | $\underline{Mg_3Tl_2}$<br>$\underline{Mg_2Tl}$<br>$Mg_8Tl_3$ | 0 | 0 | $Hg_5Tl_2$ |
| Sn | $Cu_4Sn$<br>$Cu_3Sn$<br>$Cu_6Sn_5$ ? | $Ag_3Sn$ | $AuSn$<br>$AuSn_2$<br>$AuSn_4$ | $\underline{Mg_2Sn}$ | 0 | $CdSn_4$ | $Hg_3Sn$ ? |
| Pb | 0 | 0 | $Au_2Pb$<br>$AuPb_2$ | $Mg_2Pb$ | 0 | 0 | 0 |
| Sb | $Cu_5Sb_2$<br>$Cu_2Sb$ | $Ag_3Sb$ | $AuSb_2$ | $\underline{Mg_3Sb_2}$ | $\underline{ZnSb}$<br>$Zn_4Sb_3$<br>$\underline{Zn_3Sb_2}$ | $\underline{CdSb}$<br>$\underline{Cd_3Sb_2}$ (instabil)<br>X ? | |
| Bi | 0 | 0 | 0 | $\underline{Mg_3Bi_2}$ | 0 | 0 | 0 |
| Cr | 0 | 0 | 0 | | 2] | 1] | |
| W | 0 | 0 | | | | | |
| Mn | 0 | $MnAg_2$ *) | $AuMn$ ? | 0 | $MnZn_9$<br>$MnZn_6$ | | |

*) Dieser Zusammensetzung entspricht das Endglied einer Mischkristallreihe.

## Tab. 14a. Mischbarkeit und Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

| | Cu | Ag | Au | Mg | Zn | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | *fL* 30—74 Fe<br>*KL* 13,68—91 Fe<br>bei 1070°<br>0,14—99 Fe<br>bei 20° | *fL* 0—100 Fe<br>*KL* 4—6·$10^{-4}$<br>bis 100 Fe | *f* ∼<br>*KL* 37—72 Fe<br>bei 1168°<br>20—82 Fe<br>bei 20° | | *f* ∼<br>*KL* 0,7—7,3 u.<br>11—80 Fe<br>3] | *fL* 0—100 Fe?<br>*KL* 2—3·$10^{-4}$<br>bis 100? Fe<br>5] |
| Co | *f* ∼<br>*KL* 4,51—90 Co<br>bei 1070°<br>0,22—90 Co<br>bei 20° | *fL* 0—100 Co<br>*KL* 0—100Co | *f* ∼<br>*KL* 6—96,5 Co | | bis 18,5 Co<br>untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 0—13 Co | 6] |
| Ni | *f* ∼<br>*K* ∼ | *fL* 10—98 Ni<br>*KL* 0,122—96 Ni<br>bei 962°<br>0,012—96 Ni<br>bei 20° | *f* ∼<br>*K* ∼ bei 950°<br>*KL* 5—90 Ni<br>bei 20° | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ni | *f* ∼<br>*KL* 0—14 u. 23<br>bis 54 Ni bei 20°<br>Mischkr. etwa<br>40—47 Ni bei<br>4] 870° | bis 18 Ni<br>untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 0—18 Ni |
| Pd | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*K* ∼ | | | |
| Pt | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*KL* 48—>80 Pt | *f* ∼<br>*KL* (Entmischung aus<br>fester Lösung)<br>etwa 25—95 Pt | | | |

## Tab. 15a.

| | Cr | W | Mn | Fe | Co | Ni | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti | | | | *f* ∼<br>*KL* etwa<br>5—... Ti | | | |
| Fe | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*KL* etwa<br>8—98 W | *f* ∼<br>*K* ∼ bei 1200°<br>*KL* bei tieferen<br>Temperaturen | | | | *f* ∼<br>*K* ∼ |
| Co | *f* ∼<br>*KL* 40 bis<br>51 Cr<br>bei 1400°<br>32—55 u.<br>60—75 Cr<br>bei 20° | *f* ∼<br>*KL* 27—74; 76<br>bis etwa 97 W | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*K* ∼ | | | bis 10 Co<br>untersucht<br>*f* ∼<br>*K* ∼ |
| Ni | *f* ∼<br>*KL* 42 bis<br>43 Ni | *f* ∼<br>*KL* 48—100 W<br>über 905°<br>etwa 20—100 W<br>unter 905° | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*K* ∼ | | *f* ∼<br>*K* ∼ |
| Pd | | | | *f* ∼<br>*K* ∼ | | *f* ∼<br>*K* ∼ | |
| Ir | | | | | | | *f* ∼<br>*K* ∼ |
| Rh | | | | | | | *f* ∼<br>*K* ∼ |

## Tab. 14b. Formeln der Metallverbindungen

| | Cu | Ag | Au | Mg | Zn | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 0 | 0 | 0 | | $Zn_7Fe$ $Zn_3Fe$ 3] | 5] |
| Co | 0 | 0 | 0 | | bis 18,5 Co untersucht $CoZn_4$ | 6] |
| Ni | 0 | 0 | 0 | $Ni_2Mg$ $NiMg_2$ | $NiZn_3$ NiZn 4] | $Cd_4Ni$ |
| Pd | 0 | 0 | 0 | | | |
| Pt | aus fester Lösung: CuPt X | 0 | 0 | | | |

## Tab. 15b.

| | Cr | W | Mn | Fe | Co | Ni | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti | | | | $Fe_3Ti$ | | | |
| Fe | aus fester Lösung FeCr | $Fe_3W_2$ | $Fe_5Mn$ ? | | | | aus fester Lösung: FePt |
| Co | $Co_2Cr_3$ CoCr | CoW | 0 | aus fester Lösung $Fe_2Co$ $FeCo_2$ | | | bis 10 Co untersucht |
| Ni | 0 | $Ni_6W$ | aus fester Lösung: $Ni_3Mn$ ? | $FeNi_2$ ? | aus fester Lösung: $Ni_4Co$ $Ni_3Co_2$ $NiCo_4$ | | 0 |
| Pd | | | | aus fester Lösung: $Pd_3Fe$ | | 0 | |
| Ir | | | | | | | 0 |
| Rh | | | | | | | 0 |

Tab. 16a. Mischbarkeit und Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

| | Al | Tl | Sn | Pb | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl | *fL* 0—100 Tl<br>*KL* 0—100 Tl | | | | | |
| Sn | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Sn | *f* ∼<br>*KL* ? | | | | |
| Pb | *fL* 5—100 Pb<br>*KL* 0—100 Pb | *f* ∼<br>*KL* 6—23 Pb | *f* ∼<br>*KL* 0,37—82 Pb<br>bei 181°<br>0,37—94 Pb<br>bei 20° | | | |
| Sb | *fL* ?<br>*KL* ? | *f* ∼<br>*KL* ? | *f* ∼<br>*KL* 8—50 u.<br>53—90 Sb | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Sb | | |
| Bi | *fL* 3,7—98,9 Bi<br>*KL* 0—100 Bi | *f* ∼<br>*KL* 7—8; 30—62<br>u. 65—100 Bi | *f* ∼<br>*KL* 5—98 Bi | *f* ∼<br>*KL* 33,5—87 Bi | *f* ∼<br>*K* ∼ | |
| Cr | *fL* 3—55 Cr<br>*KL* 0—>60 Cr | | *fL* 0—90 Cr<br>*KL* 0—95 Cr | *fL* etwa 12<br>bis 72 Cr<br>*KL* 0—100 Cr | *f* ∼<br>*KL* 0—30 u.<br>32,5—90 Cr | *fL* 0—100 Cr<br>*KL* 0—100 Cr |
| Mn | *fL* 13—50 Mn<br>*KL* 0,5 bis etwa<br>35 Mn bei 657°<br>0,2 bis etwa<br>35 Mn bei 20° | *fL* 0—94,6 Mn<br>*KL* 0—98 Mn | *f* ∼<br>*KL* 0—90 Mn | *fL* 12—90 Mn<br>*KL* 0—100 Mn | *f* ∼<br>*KL* 0—31;<br>41—49 u.<br>53—100 Mn | *fL* 23—98 Mn<br>*KL* 0—100 Mn |
| Fe | *f* ∼<br>*KL* 0—40; 41 bis<br>44 u. 47—65 Fe | 8] | *f* ∼<br>*KL* 13—100 Sn | *fL* 0—100 Fe<br>*KL* 2—3·$10^{-4}$<br>bis 100 Fe | *f* ∼<br>*KL* 0—41,2 u.<br>46—95 Fe | *fL* 0—100 Fe<br>*KL* 2—4·$10^{-4}$<br>bis 100 Fe |
| Co | *f* ∼<br>*KL* 0—68,5 u.<br>80—90,5 Co | 9] | *f* ∼<br>*KL* 0—97,5 Co | *fL* 3 ?—96 Co<br>*KL* 0,001 bis<br>100 Co | *f* ∼<br>*KL* 0—87,5 Co | *fL* 6—92,3 ? Co<br>*KL* 0,01—100 Co |
| Ni | *f* ∼<br>*KL* 0—58,5 u.<br>79—85 Ni | *fL* 0—90 Ni<br>*KL* 0—98 Ni | *fL* 3,5—18 u.<br>26—45 Ni<br>*KL* 0—85 Ni | *fL* 16—72 Ni<br>*KL* 0,195—96 Ni<br>bei 327°<br>0,023—96 Ni<br>bei 20° | *f* ∼<br>*KL* 0—32,8;<br>40—54 u.<br>55—92,5 Ni | *f* ∼<br>*KL* 0—99,5 Ni |
| Pt | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Al | *f* ∼<br>[*KL* 0—100 Pt | *f* ∼<br>*KL* 0—>95 Pt | *f* ∼<br>*KL* 0—>90 Pt | *f* ∼<br>*KL* 0—>95 Pt | |
| Pd | | | | *f* ∼<br>*KL* 0—77 Pd | *f* ∼<br>*KL* 0—57,5;<br>61,5—68,5 u.<br>72,6—85 Pd<br>bei 532°<br>0—68,5 u. 72,6<br>bis 85 Pd<br>unter 525° | |
| Rh | | | | | | *f* ∼ ?<br>*KL* 0—100 Bi ? |
| | **Al—Th**<br>bis 60 Th<br>untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 0—100 Th | **Al—Ge**<br>*f* ∼<br>*KL* 0—100 Ge | **Al—Ti**<br>bis 35 Ti<br>untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 0—35 Ti | | | |

## Tab. 16b. Formeln der Metallverbindungen

| | Al | Tl | Sn | Pb | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl | 0 | | | | | |
| Sn | 0 | 0 | | | | |
| Pb | 0 | $PbTl_2$ *) | $Pb_4Sn_3$ ? | | | |
| Sb | $AlSb$<br>7] | $Tl_3Sb$ | $SbSn$ *) | 0 | | |
| Bi | 0 | $Bi_5Tl_3$<br>$BiTl_3$ ? | 0 | 0 | 0 | |
| Cr | $AlCr_3$ | | 0 | 0 | $Sb_2Cr$<br>$SbCr$ | 0 |
| Mn | $Al_3Mn$<br>$Al_7Mn$ | 0 | $SnMn_4$<br>$SnMn_2$<br>$SnMn$ ? | 0 | $Sb_2Mn_3$ *)<br>$SbMn_2$ | X, Y, Z |
| Fe | $FeAl_3$<br>$Fe_2Al_5$ | 8] | $Fe_3Sn$<br>$FeSn_2$ | 0 | $Sb_2Fe$<br>$Sb_2Fe_3$ | 0 |
| Co | $Co_3Al_{13}$<br>$Co_2Al_5$<br>$CoAl$ | 9] | $CoSn$<br>$Co_2Sn$ | 0 | $CoSb$<br>$CoSb_2$ | 0 |
| Ni | $NiAl_3$<br>$NiAl_2$<br>$NiAl$ | 0 | $Ni_3Sn_2$<br>Ni[illegible]Sn<br>$Ni_4Sn$ | 0 | $Sb_5Ni_4$<br>$SbNi$<br>$Sb_2Ni_5$<br>$SbNi_4$ | $Bi_3Ni$<br>$BiNi$ |
| Pt | $PtAl_3$<br>$PtAl_2$ ? | PtTl | $SnPt_3$<br>$SnPt$<br>$Sn_3Pt_2$<br>$Sn_8Pt_3$ | X<br>$PbPt$<br>Y | $PtSb_2$<br>$PtSb$ ?<br>$Pt_5Sb_2$ | |
| Pd | | | | $Pb_2Pd$<br>$PbPd$<br>$PbPd_2$<br>$PbPd_3$<br>$Pb_3Pd_4$ ? | $Sb_2Pd$<br>$SbPd$<br>$SbPd_3$ | |
| Rh | | | | | | $RhBi_4$<br>$RhBi_2$<br>$RhBi$ |
| | Al—Th<br>$Al_3Th$ | Al—Ge<br>0 | Al—Ti<br>$Al_3Ti$ oder $Al_4Ti$ ? | | | |

Tab. 17a. Mischbarkeit und Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

| | Be | In | Zr | Ce | La | V | Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | bis 25 Be untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 0,8—11;<br>12,5—25 Be | | ? | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ce | *f* ∼<br>*KL* | *fL* 0—100 V<br>*KL* 0—100 V | *fL* 0—100 Mo<br>*KL* 0—100 Mo |
| Ag | *f* ∼<br>*KL* 0—93 Be | | ? | | *f* ∼<br>*KL* | *fL* 0—100 V<br>*KL* 0—100 V | |
| Au | | | | | *f* ∼<br>*KL* | | |
| Mg | Geschmolzenes Mg löst kein Be | | | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ce | *f* ∼<br>*KL* | | |
| Zn | | | | vollständige Erstarrungs-kurve nicht aufgenommen | | | |
| Al | *f* ∼<br>*KL* 0,05—97 Be | | ? | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ce | | | *f* ∼ ?<br>*KL* 0—... Mo |
| Tl | | *f* ∼<br>*KL* 30 bis 37 In | | | *f* ∼<br>*KL* | | |
| Sn | | | | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ce | *f* ∼<br>*KL* | | |
| Pb | | *f* ∼<br>*K* ∼ | | bis 60 Ce untersucht | *f* ∼<br>*KL* 0—100 La | | |
| Bi | | | | *f* ∼<br>*KL* 0—100 Ce | | | |
| Cr | | | | | | | *f* ∼<br>*KL* 0—97 Mo |
| W | | | | | | | *f* ∼<br>*K* ∼ |
| Fe | bis 20 Be untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 4—25 Be | | *f* ∼<br>*KL* 0,3—90 Zr | *f* ∼<br>*KL* 0—88 Fe | | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*KL* 8—50 u.<br>54—94 Mo |
| Co | | | | | | | bis 65 Mo untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* 28—65 Mo |
| Ni | bis 10 Be untersucht<br>*f* ∼<br>*KL* etwa<br>1—10 Be | | ? | | | *f* ∼<br>*K* ∼ | *f* ∼<br>*KL* 34—100 Mo |

## Tab. 17b. Formeln der Metallverbindungen

| | Be | In | Zr | Ce | La | V | Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | bis 25 Be untersucht<br>$Cu_2Be$<br>$CuBe_3$ | | $Cu_3Zr$ | CeCu<br>$CeCu_2$<br>$CeCu_4$<br>$CeCu_6$ | $Cu_4La$<br>$Cu_2La$ | 0 | 0 |
| Ag | 0 | | X<br>(über 30% Zr) | | $Ag_3La$<br>$Ag_2La$<br>AgLa | 0 | |
| Au | | | | | $Au_3La$<br>$Au_2La$<br>AuLa<br>$AuLa_2$ | | |
| Mg | | | | $Ce_4Mg$<br>CeMg<br>$CeMg_3$<br>$CeMg_9$ | $Mg_4La$<br>$Mg_3La$<br>MgLa<br>$MgLa_4$ | | |
| Zn | | | | $Ce_4Zn$<br>$Ce_2Zn$ | | | |
| Al | 0 | | X<br>(mehr als 68% Zr) | $Ce_3Al$; $Ce_2Al$;<br>CeAl<br>$CeAl_2$; $CeAl_4$ | | | |
| Tl | | 0 | | | $Tl_2La$<br>TlLa<br>$TlLa_2$ | | |
| Sn | | | | $Ce_2Sn$<br>$Ce_2Sn_3$<br>$CeSn_2$ | $Sn_2La$<br>$Sn_3La_2$<br>$SnLa_2$ | | |
| Pb | | 0 | | $CePb_3$ | $Pb_2La$<br>PbLa<br>$PbLa_2$ | | |
| Bi | | | | $BiCe_3$<br>$Bi_3Ce_4$<br>BiCe<br>$Bi_2Ce$ | | | |
| Cr | | | | | | | 0 |
| W | | | | | | | 0 |
| Fe | bis 20 Be untersucht<br>$FeBe_2$ | | $Fe_3Zr_2$ | $CeFe_2$<br>$Ce_2Fe_5$ | | aus fester Lösung:<br>FeV | $Fe_3Mo_2$<br>FeMo |
| Co | | | | | | | MoCo |
| Ni | bis 10 Be untersucht<br>BeNi | | $Ni_4Zr$ ?<br>$Ni_3Zr$ ? | | | 0 | MoNi |

**Tab. 18a. Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand** | **Tab. 18b. Formeln der Metallverbindungen**

| | 18a: Li | 18a: Na | 18a: K | 18a: Ca | 18b: Li | 18b: Na | 18b: K | 18b: Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | | | | *f* ~<br>*KL* 0—10,5 u.<br>13,7—56 Ca<br>über 580°<br>0—10,5 u. 13,7<br>bis 70 Ca<br>unter 580° | | | | $Cu_4Ca$<br>$CuCa_4$? |
| Ag | *f* ~<br>*KL* 0—100 Li | *f* ~<br>*KL* 2—100 Na | | *f* ~<br>*KL* 0—38 u.<br>40,4—100 Ca | AgLi<br>$AgLi_3$ | 0 | | $Ag_4Ca$; $Ag_3Ca$<br>$Ag_2Ca$<br>$AgCa_2$?; AgCa |
| Au | | *f* ~<br>*KL* 0—100 Na | | | | $Au_2Na$ | | |
| Mg | *f* ~ ?<br>*KL* 5—15 Li? | *fL* 2—98,4 Na<br>*KL* 0—100 Na | *fL* 0—100 K<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—100 Ca | 0 | 0 | 0 | $Mg_4Ca_3$ |
| Zn | *f* ~ ?<br>*KL* | *fL* 3,9—100 Na<br>*KL* 0—100 Na | *fL* 0—97 K<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—100 Ca | $Zn_3Li_2$ | $NaZn_{12}$ | $KZn_{12}$? | $CaZn_{10}$; $CaZn_4$<br>$Ca_4Zn$<br>$Ca_2Zn_3$; CaZn? |
| Cd | *f* ~<br>*K* ~ | *fL* 23,4—32,4 Na<br>*KL* 0—100 Na | *fL* 6,2—>97,2 K<br>*KL* 0—100 K | *fL* 12—64 Ca<br>*KL* 0—87 Ca | LiCd<br>$LiCd_2$ | $NaCd_5$<br>$NaCd_2$ | $KCd_{11}$<br>$KCd_7$ | $Ca_3Cd_2$<br>$CaCd_3$<br>CaCd |
| Hg | *f* ~<br>*KL* 0—2,2 u.<br>5—100 Li | *f* ~<br>*KL* 0—22,5 u.<br>24?—100 Na | *f* ~<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—100 Ca | $Hg_3Li$<br>$Hg_2Li$<br>HgLi<br>$HgLi_3$<br>X | $NaHg_4$; $NaHg_2$<br>$Na_{12}Hg_{13}$;<br>NaHg<br>$Na_3Hg_2$; $Na_5Hg_2$<br>$Na_3Hg$ | HgK; $Hg_2K$<br>$Hg_9K_3$; $Hg_9K_2$<br>$Hg_9K$ | $CaHg_3$<br>$CaHg_5$<br>$CaHg_{10}$ |
| Al | bis 14 Li<br>untersucht<br>*f* ~<br>*KL* 2—14 Li | *fL* 0—100 Na<br>*KL* 0—100 Na | *fL* 0—100 K<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—100 Ca | $Al_3Li_2$? | 0 | 0 | $CaAl_3$<br>$CaAl_2$ |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl | | *f* ~<br>*KL* 0—100 Na | *f* ~<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* <2—16,6 u. 22—66,5 Ca bei 692°<br><2—16,6 u. 22—100 Ca bei 20° | | NaTl<br>$Na_3Tl$ ?<br>$Na_5Tl$ ? | KTl<br>$K_2Tl$ ? | $Tl_3Ca$<br>$Tl_4Ca_3$<br>TlCa |
| Sn | *f* ~<br>*KL* 0—100 Li | *f* ~<br>*KL* 0—100 Na | *f* ~<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—100 Ca | $Li_2Sn_5$<br>$Li_3Sn_2$<br>$Li_4Sn$ | NaSn; $NaSn_2$<br>$NaSn_3$; $NaSn_4$<br>$NaSn_6$; $Na_4Sn_3$<br>$Na_2Sn$; $Na_4Sn$<br>$Na_3Sn$ | X<br>$KSn_4$<br>$KSn_2$<br>KSn ?<br>$K_2Sn$ ? | $CaSn_3$<br>CaSn<br>$Ca_2Sn$ |
| Pb | bis 2,3 Li untersucht<br>*f* ~<br>*KL* 0—2,3 Li | *f* ~<br>*KL* 0,5—18,3; 20,6—28,9 u. 30,8—100 Na | *fL* 9—35 ? K<br>*KL* 0—100 K | *f* ~<br>*KL* 0—6,2; 7,2—27,9 u. 39,3—100 Ca | $Pb_3Li_2$ | $Na_4Pb$<br>$Na_2Pb$<br>NaPb<br>$Na_2Pb_5$ | $KPb_4$ ?<br>$KPb_2$<br>X<br>$K_2Pb$ ? | $Pb_3Ca$<br>PbCa<br>$PbCa_2$ |
| Sb | | *f* ~<br>*KL* 0—100 Na | | bis 9 Ca untersucht<br>*f* ~<br>*KL* 0—9 Ca | | $Na_3Sb$<br>NaSb | | bis 9 Ca untersucht<br>X |
| Bi | | *f* ~<br>*KL* 0—100 Na | *f* ~<br>*KL* 0—100 K | bis 10,1 Ca untersucht<br>*f* ~<br>*KL* 0—10,1 Ca | | $Na_3Bi$<br>NaBi | $KBi_2$; $K_9Bi_7$ ?<br>$K_3Bi_2$<br>$K_3Bi$ | X |
| Fe | | | | *fL* 0—100 Ca<br>*KL* 0—100 Ca | | | | 0 |
| Li | | | *fL* 2 ?—95 Li<br>*KL* 0—100 Li | | | | 0 | |
| Na | *fL* 3—32 Li<br>*KL* 0—100 Li | | *f* ~<br>*KL* 0—100 K | *fL* 2—90 Ca<br>*KL* 0—100 Ca | 0 | | $Na_2K$ | 0 |
| | Pb—Sr<br>bis $Pb_3Sr$ untersucht<br>*f* ~<br>*KL* 0—100$Pb_3Sr$ | Pb—Ba<br>*f* ~<br>*KL* 0—100 Ba | Hg—Rb<br>von 1,4—6,8 Rb untersucht<br>*f* ~ ?<br>*KL* ? | Hg—Cs<br>*f* ~<br>*KL* 0—10 u. 12,5—100 Cs | Pb—Sr<br>bis $Pb_3Sr$ untersucht<br>$Pb_3Sr$ | Pb—Ba<br>0 | Hg—Rb<br>von 1,4—6,8 Rb untersucht<br>$RbHg_6$ | Hg—Cs<br>$CsHg_{10}$; $CsHg_6$;<br>$CsHg_4$; $CsHg_2$;<br>CsHg ?; $Cs_2Hg$ |

Tab. 19a. Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand — Tab. 19b. Formeln der Metallverbindungen

| | Tab. 19a | | | | Tab. 19b | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Si | As | Se | Te | Si | As | Se | Te |
| Cu | *f* ~ *KL* 6—7,5; 9,5—11,5 u. 13,5—100 Si bei 820°<br>3—12 u. 13 bis 100 Si bei 20° | bis 44 As untersucht<br>*f* ~ *KL* 0—44 As | $Cu—Cu_2Se$<br>*fL* 5—39 ? Se<br>*KL* 0—39 ? Se | *fL* 4—48 Te<br>*KL* 0—45 u. 49,9—100 Te | $Cu_5Si$<br>$Cu_3Si$ | bis 44 As untersucht<br>$Cu_3As$<br>$Cu_5As_2$ | $Cu—Cu_2Se$<br>$Cu_2Se$ | $Cu_4Te_3$<br>$Cu_2Te$ |
| Ag | *f* ~ *KL* 0—90 Si | bis 20 As untersucht<br>*f* ~ *KL* 0—96 As | $Ag—Ag_2Se$<br>*fL* 7—26,9 Se<br>*KL* 0 bis 100 $Ag_2Se$ | *f* ~ *KL* 0—100 Te | 0 | bis 20 As untersucht<br>$Ag_9As$ | $Ag—Ag_2Se$<br>$Ag_2Se$ | AgTe<br>$Ag_2Te$ |
| Au | *f* ~ *KL* 0—90 Si | bis 18,24 As untersucht<br>*f* ~ *KL* 0—18,24 As | 10] | *f* ~ *KL* 0—100 Te | 0 | bis 18,24 As untersucht<br>0 | 10] | $AuTe_2$ |
| Be | *f* ~ *KL* 0—100 Si | | | | 0 | | | |
| Mg | *f* ~ *KL* 0—100 Si | | | | $Mg_2Si$ | | | |
| Zn | | *f* ~ *KL* 0—69,6 u. 76—100 As | | ? | | $Zn_3As_2$<br>$ZnAs_2$ | | TeZn |
| Cd | | bis 56,4 As untersucht<br>*f* ~ *KL* 0—56,4 As | | *f* ~ *KL* 0—100 Te | | bis 56,4 As untersucht<br>$Cd_3As$<br>$CdAs_2$ | | CdTe |

| Hg | | | | ? | | $As_2Hg_3$ | | HgTe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl | $fL$ 0—100 Si<br>$KL$ 0—100 Si | $fL$ 12—37 As<br>$KL$ 0—100 As | | $fL$ <2,5—22 Te<br>$KL$ 0—22,5 u.<br>29,4—100 Te | 0 | 0 | | $Te_2Tl$.<br>TeTl |
| Ce | bis 70 Ce<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—70 Ce | | | | CeSi | | | |
| Sn | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Si | bis 50 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—50 As | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Se? | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Te | 0 | bis 50 As<br>untersucht<br>$Sn_3As_2$<br>SnAs | SnSe<br>$Sn_2Se_3$<br>$SnSe_2$ | SnTe |
| Pb | $fL$ 0—100 Si<br>$KL$ 0—100 Si | bis 35 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—35 As | Pb—PbSe<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—100 PbSe | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Te | 0 | bis 35 As<br>untersucht<br>0 | Pb—PbSe<br>PbSe | PbTe |
| Sb | $f\sim$<br>$KL$ 0,3—99 Si | $f\sim$<br>$K\sim$ | | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Te? | 0 | 0 | | $Sb_2Te_3$ |
| Bi | $fL$ 2—100 Si<br>$KL$ 0,8—100 Si | bis 13 As<br>untersucht<br>$fL$ >2,9—13 As<br>$KL$ 0—13 As | | $f\sim$<br>$KL$ 1—40 u.<br>53—100 Te | 0 | bis 13 As<br>untersucht<br>0 | | $Bi_2Te_3$ |
| Ca | $f\sim$<br>$KL$ 0—100 Si | | | | $CaSi_2$<br>CaSi<br>$Ca_2Si$ | | | |
| Na | | | | $fL$ 90,6—94,9 Te<br>$KL$ 0—100 Te | | | | $Na_2Te$<br>$Na_2Te_3$<br>$Na_3Te_7$ |

## Tab. 20a. Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

| | B | C | Si | As |
|---|---|---|---|---|
| Al | bis 8 B<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—8 B | ? | $f\sim$<br>$KL$ 1,65<br>bis 97 Si<br>bei 577°<br><0,1—97 Si<br>bei 20° | |
| V | | bis 10 C<br>untersucht<br>$f\sim$?<br>$KL$ | $f\sim$ | |
| Cr | | bis 14 C<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ etwa<br>0,8—8,3 u.<br>9,9—14 C | | |
| Mo | | bis 7 C<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0,3 bis<br>5,5 u.<br>6,0—7 C | | |
| W | | bis 4,4 C<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—4,4 C | | |
| Mn | | Mn—$Mn_3C$<br>$fL$ 6,7 C<br>bis $Mn_3C$<br>$KL$ 6,7 C<br>bis $Mn_3C$ | $f\sim$<br>$KL$ 10 bis<br>100 Si | bis 57,3 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 5—40,5<br>u. 46,3 bis<br>57,3 As |
| Fe | bis 16 B<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0,15 bis<br>16 B | bis 12 C<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 1,7 bis<br>12 C<br>bei 1140° | $f\sim$<br>$KL$ 16—33;<br>34—50 u.<br>52—95 Si | $f\sim$<br>$KL$ etwa<br>7—56 As |
| Co | | bis 4 C<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0,82<br>bis 4 C<br>bei 1300°<br>0,1—4 C<br>bei 20° | $f\sim$<br>$KL$ 7,5 bis<br>91 Si<br>bei 1204° | bis 53,5 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ >1 bis<br>53,5 As |
| Ni | bis 22 B<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0—22 B | bis 7 C<br>untersucht<br>$fL$ 6,3—7 C<br>$KL$ 0,5—7 C<br>bei 1300°<br>0,2—7 C<br>bei 20° | $f\sim$<br>$KL$ 0—14 u.<br>19—100 Ni<br>bei 20°<br>etwa 8—15 Ni<br>bei 1125°<br>etwa 21 bis<br>32 Ni bei 975° | bis 55,7 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 5,5 bis<br>33,5 u. 35,7<br>bis 55,7 As |
| Pt | | | | bis 28,3 As<br>untersucht<br>$f\sim$<br>$KL$ 0 bis<br>28,3 As |

## Tab. 20b. Formeln der Metallverbindungen

| | B | C | Si | As |
|---|---|---|---|---|
| Al | bis 8 B<br>untersucht<br>X | $Al_3C_2$ | 0 | |
| V | | $V_5C$<br>$V_4C_3$ | $VSi_2$ | |
| Cr | | bis 14 C<br>untersucht<br>$Cr_3C_2$<br>$Cr_5C_2$? | | |
| Mo | | bis 7 C<br>untersucht<br>$Mo_2C$ | | |
| W | | WC<br>$W_2C$ | | |
| Mn | | Mn—$Mn_3C$<br>$Mn_3C$ | $Mn_2Si$<br>MnSi | bis 57,3 As<br>untersucht<br>$Mn_2As$<br>MnAs |
| Fe | bis 16 B<br>untersucht<br>$Fe_2B$<br>FeB | bis 12 C<br>untersucht<br>$Fe_3C$ | ?$Fe_3Si_2$<br>FeSi<br>?$FeSi_2$ | $Fe_2As$<br>$Fe_3As_2$<br>FeAs |
| Co | | bis 4 C<br>untersucht | $Co_2Si$<br>$Co_3Si_2$<br>CoSi<br>$CoSi_2$<br>$CoSi_3$ | bis 53,5 As<br>untersucht<br>$Co_5As_2$<br>$Co_2As$<br>$Co_3As_2$<br>CoAs? |
| Ni | bis 22 B<br>untersucht<br>$Ni_2B$<br>$Ni_3B_2$<br>NiB<br>$Ni_2B_3$ | bis 7 C<br>untersucht<br>$Ni_3C$ | $Ni_3Si$<br>$Ni_2Si$<br>$Ni_3Si_2$<br>NiSi<br>$Ni_2Si_3$? | bis 55,7 As<br>untersucht<br>$Ni_5As_2$<br>NiAs |
| Pt | | | | bis 28,3 As<br>untersucht<br>$Pt_2As_3$ |

Tab. 21 a. Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand

Tab. 21 b. Formeln der Metallverbindungen

| | P (21 a) | S (21 a) | J (21 a) | P (21 b) | S (21 b) | J (21 b) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | bis 15 P<br>untersucht<br>$f \sim$<br>*KL* $<$0,18 bis<br>14,24 ? P | Cu—$Cu_2S$<br>*fL* 10—85 $Cu_2S$<br>*KL* 0 bis<br>$>$94 $Cu_2S$ | | $Cu_3P$ | Cu—$Cu_2S$<br>$Cu_2S$ | |
| Ag | | Ag—$Ag_2S$<br>*fL* 12—100 $Ag_2S$<br>*KL* 0—100 $Ag_2S$ | | | Ag—$Ag_2S$<br>$Ag_2S$ | |
| Sn | *fL* 7—20 u.<br>37—52 P<br>*KL* 0—14 u.<br>17—$<$ 50 P | Sn—SnS<br>*fL* 4—19 ? S<br>*KL* 0—20 ? S | *fL* Sn—$SnJ_2$<br>u. $SnJ_2$—$SnJ_4$<br>*KL* 0—100 J | $Sn_3P_4$ | Sn—SnS<br>SnS | $SnJ_2$<br>$SnJ_4$ |
| Pb | | Pb—PbS<br>$f \sim$<br>*KL* 0—100 PbS | | | Pb—PbS<br>PbS | |
| Bi | | Bi—$Bi_2S_3$<br>$f \sim$<br>*KL* 0—100 $Bi_2S_3$ | *fL* 2,2—49,8 J<br>*KL* 0—100 J | | Bi—$Bi_2S_3$<br>$Bi_2S_3$ | BiJ ?<br>$BiJ_2$ |
| Mn | bis 33 P<br>untersucht<br>$f \sim$<br>*KL* 0—33 P ? | | | bis 33 P<br>untersucht<br>$Mn_5P_2$; MnP | | |
| Fe | $f \sim$<br>*KL* 1—$>$30 P | Fe—FeS<br>$f \sim$<br>*KL* 0—93 FeS | | $Fe_3P$<br>$Fe_2P$ | Fe—FeS<br>FeS | |
| Co | bis 21,2 P<br>untersucht<br>$f \sim$<br>*KL* 0—21,2 P | Co—CoS<br>$f \sim$<br>*KL* 0—100 CoS<br>unter 790° | | $Co_2P$ | Co—CoS<br>$Co_4S_3$<br>$Co_6S_5$<br>CoS | |
| Ni | bis 22,5 P<br>untersucht<br>$f \sim$<br>*KL* 0—22,5 P<br>bei 20°<br>Mischkristalle<br>17,35—18 P<br>bei 1025° | Ni—NiS<br>$f \sim$<br>*KL* 0,5—24,2 S<br>u. $>$ 27,5—NiS ?<br>bei 644°<br>0—100 NiS<br>unter 400° | | bis 22,5 P<br>untersucht<br>$Ni_3P$<br>$Ni_5P_2$<br>$Ni_2P$ | Ni—NiS<br>$Ni_6S_5$<br>$Ni_3S_2$<br>NiS | |
| Na | | $f \sim$<br>*KL* 0—100 S | | | $Na_2S$<br>$Na_4S_3$; $Na_2S_2$<br>$Na_4S_5$; $Na_2S_3$<br>$Na_4S_7$; $Na_2S_4$<br>$Na_4S_9$; $Na_2S_5$ | |
| Rb | | *f* ?<br>*KL* ? | | | $Rb_2S_3$; $Rb_2S_4$<br>$Rb_2S_5$; $Rb_2S_6$ | |
| Cs | | *f* ?<br>*KL* ? | | | $Cs_2S_2$; $Cs_2S_3$<br>$Cs_2S_4$; $Cs_2S_5$<br>$Cs_2S_6$ | |
| As | | *fL* 0 bis etwa 30 S<br>*KL* 0—100 S | | | AsS; $As_2S_3$ | |
| Se | | $f \sim$<br>*KL* 80,2—90,2 Se<br>bei 160°<br>15,8—58,8 Se<br>bei 75° | $f \sim$<br>*KL* 0—100 J | | $Se_2S$ ? | 0 |
| Te | | $f \sim$<br>*KL* 2—98 Te | $f \sim$<br>*KL* 0—100 J | | 0 | $TeJ_4$ |
| | Fe—O<br>*fL* 0,2 bis etwa<br>21,5 O<br>*KL* über 900°<br>0,2—23 u. 24,5<br>bis 27,5 O; bei<br>20° $<$0,1—27,5 O | Fe—N<br>*fL* 2,5—4,5 N<br>*KL* 0,2—5,7 N | | Fe—O<br>FeO<br>$Fe_3O_4$<br>$Fe_2O_3$ | Fe—N<br>$Fe_4N$<br>$Fe_2N$ | |
| | Cu—O<br>*fL* 1,5—14 O<br>*KL* 0,1—CuO | Cr—N | Br—J<br>$f \sim$<br>$K \sim$ | Cu—O<br>$Cu_2O$; CuO | Cr—N<br>CrN; $Cr_2N$ | Br—J<br>BrJ |

## 1. Die Verbindungsfähigkeit der Elemente

Von den Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne darf man erwarten, daß sie als chemisch analoge Körper keine Verbindungen miteinander bilden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu | Zn | (Ge) | (As) |
| Ag | Cd | Sn | Sb |
| Au | Hg | Pb | Bi |

Aus den binären Schmelzen der Metalle der aufgezählten vier Gruppen im engeren Sinne kristallisieren in der Tat keine Verbindungen. In der lückenlosen Mischkristallreihe Au–Cu treten aber Umwandlungen auf, welche auf das Entstehen von Verbindungen zurückgeführt werden können. Aus den aneinander gesättigten Mischkristallen des Pb und Sn scheint sich eine neue Kristallart, $Pb_4Sn_3$?, zu bilden.

Da die Glieder der beiden ersten kleinen Perioden untereinander häufig Verbindungen eingehen, wie C und Si, O und S, F und Cl, und auch die Elemente der beiden ersten kleinen Perioden mit den Elementen ihrer natürlichen Gruppen im engeren Sinne nicht selten Verbindungen bilden, wie Na mit K, Mg mit Ca, O mit Se und Te und Cl mit Br und J, so läßt sich jene Regel nicht erweitern. Offenbar sind nur die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, wenn auch nicht immer, so doch in einigen Fällen von so analogem Aufbau, daß sie miteinander, ähnlich den Gliedern einer homologen Reihe, keine Verbindungen eingehen.

Ferner ergibt sich für das chemische Verhalten der Metalle zueinander folgende Regel:

Ein beliebiges Element bildet entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne Verbindungen, oder es geht mit keinem der Gruppenglieder eine Verbindung ein.

Bei den Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen findet man zahlreiche Bestätigungen dieser Regel; allerdings sind hier Verbindungen mit allen natürlichen Gruppen, bis auf die der Edelgase, zu verzeichnen.

Überzeugender illustriert die Regel das Verhalten der Metalle der Kupfergruppe zu anderen fremden Metallen. Die Tabellen 13—21b enthalten die Formeln der Verbindungen. Wenn die beiden Metalle in einem Temperaturintervall von etwa 200° über ihrem Schmelzpunkt bis

zur Zimmertemperatur keine Verbindung eingehen, so ist das durch das Zeichen 0 in der Tabelle gekennzeichnet.

Bei den binären Kombinationen der Elemente der Kupfergruppe mit 22 anderen Metallen finden sich nur vier Ausnahmen von der Regel; Au bildet mit Pb zwei Verbindungen, während Pb mit Cu und Ag im untersuchten Temperaturintervall keine Verbindungen eingeht; Si bildet mit Cu Verbindungen, während es sich mit Ag nicht verbindet. Weitere Ausnahmen sind die Verbindungen von Be mit Cu und Na mit Au, während Be und Na mit Ag keine Verbindungen bilden. Dieses der Regel günstige Resultat würde noch verbessert werden, wenn man auch das Verhalten der Metalloide zu Cu, Ag und Au berücksichtigen würde.

Ein ebenso günstiges Resultat erhält man bei der Untersuchung der Verbindungsfähigkeit der Elemente der Zn-Gruppe. Bei den binären Kombinationen mit 14 fremden Metallen, einschließlich der Natriumverbindungen, findet man nur drei Ausnahmen, und zwar beim Verhalten zum Al, Tl und Sn. Zn bildet mit Al eine Verbindung, Cd dagegen nicht; während Zn und Cd mit Tl keine Verbindungen bilden, gibt Tl mit Hg nach Kurnakow eine Verbindung, und während Sn mit Zn keine Verbindung gibt, geben Hg und Cd mit Sn je eine Verbindung.

Auch in der Gruppe des Ni, Pd und Pt findet man bei 9 binären Kombinationen nur zwei Ausnahmen. Da Pt und Pd mit Pb Verbindungen geben, so sollten auch Ni und Pb eine Verbindung bilden, doch konnte nach dem Erhitzen der beiden Metalle bis etwas über den Schmelzpunkt des Ni eine Verbindung nicht gefunden werden. Pt bildet mit Tl eine Verbindung, Ni nicht.

Es ist bei den natürlichen Gruppen im engeren Sinne eine weitgehende Analogie der Gruppenglieder gegenüber fremden Elementen nicht zu verkennen; diese Gruppen verhalten sich also beliebigen anderen Elementen gegenüber wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche ja ebenfalls mit einem fremden Körper entweder sämtlich in Wechselwirkung treten oder sämtlich nicht reagieren.

Die Glieder derjenigen Gruppen aber, in welchen sich ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften vollzieht, wie in den Gruppen As, Sb und Bi oder Ge, Sn und Pb, stehen betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande einer homologen Reihe. Man ersieht aus der Tabelle, daß Sn und Pb nur in zwölf binären Kombinationen sich einander gleich verhalten, und

daß sie sich in sieben anderen Kombinationen darin voneinander unterscheiden, daß, wenn das Sn Verbindungen eingeht, das Pb es nicht tut. Nur in einem Falle, beim Tl, könnte das Umgekehrte stattfinden, doch ist die Existenz der Verbindung $PbTl_2$ nicht erwiesen; bei dieser Zusammensetzung hat die Kurve des Beginns der Kristallisation einer Reihe von Pb–Tl-Mischkristallen ein Maximum.

Noch mehr ist das Verhalten von Sb und Bi zu anderen Metallen verschieden. Die Natriumverbindungen mit eingerechnet, ist bei 17 binären Kombinationen das Verhalten beider Elemente nur in sieben Fällen einander ähnlich; gewöhnlich geht das Bi keine Verbindungen ein, während das Sb Verbindungen bildet.

Die Elemente Sb und Bi, sowie Sn und Pb stehen also einander viel ferner, als die Elemente der Cu- oder Zn-Gruppe.

Die Stellung der Metalle der seltenen Erden im periodischen System ist vielfach erörtert. Entscheidend für diese Frage wird wohl das Verhalten der Metalle der seltenen Erden zu anderen Metallen sein. Nach R. VOGEL[1]) bilden diese Metalle eine natürliche Gruppe im engeren Sinne. Das einzige näher untersuchte Metall dieser Gruppe, das Ce, bildet mit Al, Sn, Pb und Bi Verbindungen mit hoher Verbindungswärme und hohen Schmelzpunkten.

## 2. Die Valenz der Metalle in ihren Verbindungen

In zwei großen Gruppen chemischer Verbindungen, den Kohlenstoffverbindungen und den Salzen, hat sich der Valenzbegriff als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Dagegen weiß man, daß bei den binären Verbindungen der Elemente, deren Eigenschaften sich denen der Metalle nähern, bei den Sulfiden und Arseniden, häufig die Formeln nicht den Salzvalenzen entsprechen. Auch bei den Oxyden, welche zu den Salzen in nächster Beziehung stehen, entsprechen gewöhnlich nur die Formeln eines Teiles derselben den Salzvalenzen. Nur bei den binären Verbindungen der Halogene mit Metallen findet man, daß, einige höhere Jodverbindungen ausgenommen, die Salzvalenz die Formeln bestimmt; diese Verbindungen sind aber typische Salze.

Bei den Verbindungen der Metalle untereinander treten aber Formeln, welche den Salzvalenzen der Metalle entsprechen, nur relativ selten auf. Da die Valenz sich ja nur in engen Grenzen ändern kann, so kann das Auftreten der Salzvalenzen in den Formeln

[1]) R. VOGEL, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 41; 84 (1914), 323; 102 (1918), 177.

der Metallverbindungen als zufällig betrachtet werden. Es treten also bei den binären Metallverbindungen die individuellen Eigenschaften der Elemente deutlicher hervor als bei den Salzen, bei denen der chemische Charakter eines Elementes häufig eine so unwesentliche Rolle spielt, daß, wie bei den Alaunen, Metalle, welche sonst wesentlich voneinander unterschieden sind, einander vertreten können.

Das individuelle Verhalten der Metalle in ihren gegenseitigen Verbindungen geht noch weiter. Die Formeln der Verbindungen der Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element sind ungeachtet der weitgehenden chemischen Analogien der Glieder einer natürlichen Gruppe durchaus nicht immer einander analog.

Dazu kommt, daß unter den Metallverbindungen einzelne besonders merkwürdige Formeln, wie $NaZn_{12}$, $KZn_{12}$, $NaCd_5$, $NaHg_4$, $FeZn_7$, $NiZn_3$, $NiCd_4$, $AuSb_2$ usw. auftreten, welche in nicht zu beseitigendem Widerspruch mit den Salzvalenzen stehen. Man darf also auf der Grundlage des über die binären Verbindungen vorliegenden Materials behaupten, daß die Formeln binärer Verbindungen, sofern die Verbindungen nicht Salze sind oder sich diesen nicht nähern, im allgemeinen nicht durch die bekannten Salzvalenzen bestimmt werden.

Bemerkenswert ist der Versuch, die Systematik der metallischen binären Kristallarten singulärer Zusammensetzung auf ihre Gittertypen zu gründen. Die Kristallarten $Cu_5Zn_8$, $Ag_5Cd_8$ und $Cu_9Al_4$ enthalten je 13 Atome. In den Elementarkuben ihrer Gitter sind je $4 \cdot 13$ Atome vorhanden. Das Vorhandensein von je 21 Valenzelektronen auf 13 Atome scheint die Bedingung der Stabilität ihrer Gitter zu sein.[1])

## 3. Der Isomorphismus der Elemente

Zwei Stoffe, die eine lückenlose Mischkristallreihe miteinander bilden, sind isomorph. Ihre Kristallform und ihre Raumgitter sind von derselben Art. Doch darf man diesen Satz nicht umkehren. Wenn also das Raumgitter eines Metalles durch sein Röntgenogramm bekannt ist, so haben alle Metalle, die mit diesem Metalle lückenlose Mischkristallreihen bilden, Gitter derselben Art, nur die Abstände der Atome voneinander können verschieden sein.

[1]) A. Westgren, Z. angew. Chemie 45 (1932), 34.

Nach dem Postulat von MITSCHERLICH können nur chemisch analog zusammengesetzte Salze lückenlose Mischkristallreihen miteinander bilden. Wählt man eine Anordnung des periodischen Systems, in welcher die chemische Analogie der Elemente durch ihre Abstände voneinander möglichst zum Ausdruck gebracht wird, und zwar in der Weise, daß chemisch analoge Elemente einander näher stehen als chemisch voneinander verschiedene, so sollten die isomorphen Elemente in der Mitte dieser Anordnung zu finden sein.

Eine solche Anordnung des periodischen Systems ist folgende (Tab. 22).[1] Schreibt man die zwei kleinen und fünf großen Perioden untereinander, so daß die Elemente einer natürlichen Gruppe in eine Vertikalreihe kommen, so sind die Abstände der chemisch am unähnlichsten Metalle der Alkalien und Halogene sehr groß, während die der nahe verwandten Elemente, wie Co und Ni, sehr klein sind. Die Grenze zwischen Metallen und Metalloiden, an der sich die chemischen Eigenschaften besonders stark ändern, ist in der Tabelle durch eine stärkere gebrochene Linie bezeichnet. Als lückenlose Mischkristallreihen kristallisieren aus ihren Schmelzen folgende Elementpaare:

Cu–Au, Cu–Mn, Cu–Ni, Cu–Pd, Cu–Pt, Ag–Au, Ag–Pd, Au–Pd, Au–Pt, Au–Mn, Au–Ni, In–Pb, Sb–Bi, Mn–Fe, Mn–Co, Mn–Ni, Fe–Cr, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Pt, Fe–Pd, Ni–Pt, Ir–Pt, Pt–Rh, Co–Ni, Ni–Pd, Fe–V, Ni–V, Mo–W, Br–J.

Diese Elemente finden sich in der Tabelle 22 entweder in der Mitte derselben, oder in natürlichen Gruppen im engeren Sinne, also bei chemisch ähnlichen Elementen. Das Postulat von MITSCHERLICH hat sich also auch bei den Elementen bewährt, und man darf annehmen, daß den mittelständigen Elementen des Systems ein analoger Aufbau zukommt.

Außer der Ähnlichkeit der Zusammensetzung bedingt die Mischkristallbildung der Salze eine nicht zu große Verschiedenheit ihrer Molekularvolumen. Diese Bedingung bestimmt nicht die Mischkristallbildung der Metalle, da für sie auch die Attraktionskräfte der verschiedenartigen Atome gegeneinander bestimmend sind.

Die Abstände der Gitterpunkte parallel den Würfelkanten, die Parameter $a_w$, sind proportional den dritten Wurzeln der Atomvolumen, Atomgewicht in g dividiert durch das Gewicht von 1 cm$^3$.

[1]) Unter dem Zeichen des Elementes ist die Temperatur seines Schmelzpunktes verzeichnet.

Tabelle 22

**Schmelzpunkte der Elemente**

| 1 H —259 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He —272 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 Li 180 | 4 Be 1278 | 5 B 2200 | 6 C 3600 | | | | | | | | | | | 7 N —210 | 8 O —219 | 9 F —223 | 10 Ne —249 |
| 11 Na 98 | 12 Mg 650 | 13 Al 659 | 14 Si 1414 | | | | | | | | | | | 15 P 44 u. 592 | 16 S 119 | 17 Cl —101 | 18 Ar —190 |
| 19 K 64 | 20 Ca 808 | 21 Sc 1000 —1400? | 22 Ti 1800 | 23 V 1750 | 24 Cr 1550 | 25 Mn 1250 | 26 Fe 1530 | 27 Co 1490 | 28 Ni 1452 | 29 Cu 1083 | 30 Zn 419 | 31 Ga 30 | 32 Ge 958 | 33 As 817 | 34 Se 220 | 35 Br —7 | 36 Kr —157 |
| 37 Rb 39 | 38 Sr 800 | 39 Y | 40 Zr 1900 | 41 Nb 1950 | 42 Mo 2550 | 43 Ma | 44 Ru >1950 | 45 Rh 1970 | 46 Pd 1557 | 47 Ag 961 | 48 Cd 321 | 49 In 154 | 50 Sn 232 | 51 Sb 630 | 52 Te 453 | 53 J 113 | 54 X —112 |
| 55 Cs 26 | 56 Ba 850 | 57 La 826 | 58 Ce 700 | 59 Pr 940 | 60 Nd 840 | 61 Il | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tu | 70 Yb | 71 Cp | |
| | | | 72 Hf 2227 | 73 Ta 2830 | 74 W 3370 | 75 Re >3370 | 76 Os 2500 | 77 Ir 2350 | 78 Pt 1770 | 79 Au 1063 | 80 Hg —39 | 81 Tl 303 | 82 Pb 327 | 83 Bi 270 | 84 Po | 85 — | 86 Em —113 |
| 87 — | 88 Ra 700 | 89 Ac | 90 Th 1840 | 91 Pa | 92 U 1690 | | | | | | | | | | | | |

Würde wie bei den Salzen eine geringe Differenz der Atomvolumen die Mischkristallbildung begünstigen, so sollten die Metalle gleicher Gitterart mit wenig verschiedenen Parametern längere Mischkristallreihen bilden als die, deren Parameter stärker differieren. Das trifft z. B. in folgenden Fällen nicht zu.

| | | | Δ |
|---|---|---|---|
| | Ag | Cu | |
| $a_w$ | 4,07 | 3,63 | 0,44 |
| | Au | Cu | |
| $a_w$ | 4,08 | 3,63 | 0,45 |
| | γ Fe | Cu | |
| $a_w$ | 3,63 | 3,63 | 0,00 |
| | Ni | Cu | |
| $a_w$ | 3,53 | 3,63 | 0,10 |

Die Parameterdifferenzen für Au und Cu sowie für Ag und Cu sind fast gleich, und doch kristallisiert aus den Schmelzen von Au und Cu eine lückenlose Mischkristallreihe, während Cu und Ag sich nur wenig gegenseitig lösen. Obwohl die Parameter von γ-Fe und Cu einander gleich sind, besteht zwischen ihnen eine weite Mischungslücke, während Ni und Cu bei recht merklicher Parameterdifferenz eine lückenlose Mischkristallreihe bilden.

## 4. Eine Regel über die Lage der Mischungslücken

Bei der Kristallisation aus binären Schmelzen löst sich in den Kristallen des Elementes mit dem höheren Schmelzpunkt mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt, als umgekehrt vom Element mit höherem Schmelzpunkt sich in den Kristallen des Elementes mit dem tieferen Schmelzpunkt löst. Dabei ist es gleichgültig, ob die Konzentration der Mischkristalle in Atom- oder in Gewichtsprozenten gemessen wird.

Das größere Lösungsvermögen der Metalle mit höheren Schmelzpunkten hängt mit dem exponentiellen Anwachsen der Konzentration ihrer gesättigten Mischkristalle bei steigender Temperatur zusammen (vgl. S. 250).

In der folgenden Zusammenstellung ist unter der Bezeichnung des einen Metalls für die an ihm reiche Mischkristallreihe der Gehalt des Endgliedes dieser Mischkristallreihe am anderen Metall vermerkt.

### a) Die beiden Metalle bilden keine Verbindungen

| Ag–Cu, | Cu–Fe, | Cu–Co, | Ag–Bi, | Ag–Ni, | Ag–Si, | Au–Tl, | Au–Bi, |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 9 bei 779° | 3,7 9 bei 1100° | 4 10 | 5 0 | 0 4 | 0 10 | <4 0 | 4 0 |
| Cd–Pb, | Hg–Pb, | Tl–Mn, | Tl–Ni, | Sn–Cr, | Pb–Ni, | Sb–Si, | Ag–Na. |
| 0 9 | 0 35 | 0 2 | 0 2 | 0 10 | 0 4 | 0,3 1,1 | 2 0 |

Ausnahmen

| Au–Fe, | Au–Co, | Cd–Hg, | Zn–Sn, | Tl–In, | Zn–Bi, | Ni–Cr, | Bi–Si. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 18 bei 20° | 3,5 | 34,8 62,7 bei 188° | 0 1 | 30 63 | 0 2 | 57 42 | 0,8 0 |

**b) Die beiden Metalle bilden Verbindungen**

| Cu–Al, | Cu–Sb, | Cu–Zn, | Cu–Sn, | Cu–Co, | Ag–Mg, | Ag–Zn, | Ag–Cd, |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 4 | 1,5 0 bei 20° | 38 2 bei 20° | 13 1 bei 20 | 4 10 | | 24 | 36 |
| **Ag–Al,** | **Ag–Sn,** | **Ag–Sb,** | **Au–Mg,** | **Au–Cd,** | **Au–Sn,** | **Mg–Tl,** | **Zn–Al,** |
| 5 1 | 10 0 | 15 0 | ca. 2,9 0 | 25 3 | 4 0 | 46,5 0 | 1 38 |
| **Zn–Fe,** | **Zn–Ni,** | **Hg–Sn,** | **Al–Mn,** | **Fe–Al,** | **Al–Co,** | **Al–Ni,** | **Tl–Pb,** |
| 0,7 20 | 0 46 | 0 22 | 0 ca. 65 | 34 0 | 0 9,5 | 0 15 | 6 77 |
| **Pb–Sn,** | **Sn–Sb,** | **Sn–Mn,** | **Sn–Fe,** | **Sn–Ni,** | **Pb–Bi,** | **Pb–Pd,** | **Sb–Fe,** |
| 18 0,37 bei 181° | 8 10 | 0 10 | 0 13 | 0 15 | 33,5 13 bei 125° | 0 23 | 0 5 |
| **Sb–Co,** | **Sb–Ni,** | **Sb–Pd,** | **Sb–Cr,** | **Bi–Ni,** | **Fe–Si,** | **Cd–Ca,** | **Na–Pb,** |
| 0 12,5 | 0 7,5 | 0 15 bei 20° | 0 10 | 0 0,5 | 16 5 bei 1240° | 12 13 | 0 0,5 |
| **Te–S,** | **Tl–Bi,** | **Sn–Co.** | | | | | |
| 2 2 | 7 0 | 0 2,5 | | | | | |

Ausnahmen

| Cu–Si, | Ag–Mn, | Au–Zn, | Cd–Sn(?), | Sn–Bi, | Mn–Si, | Si–Co, | Cu–Ca, | S–Se. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 0 | 20 2 | 12,5 21 | 0 7,5 | 5 2 | 10 0 | 9 7,5 | 0 30 bei 20° | 80,2 9,8 bei 160° |

Man sieht, daß Ausnahmen von dieser Regel fast nur dann auftreten, wenn die Schmelzpunkte beider Metalle wenig verschieden sind.

# G. Die Zustandsdiagramme spezieller binärer Systeme

Im vorhergehenden Kapitel wurde das Verhalten der Metalle zueinander, wie es in exakter und erschöpfender Weise durch die Zustandsdiagramme ihrer binären Mischungen beschrieben wird, von allgemeinen Gesichtspunkten aus betrachtet. Zum Schluß wurde eine Übersicht der wichtigsten Merkmale des Verhaltens zweier Metalle zueinander gebracht.

Diese Angaben reichen aber für viele Zwecke, die eine eingehendere Kenntnis der Zustandsdiagramme erfordern, nicht hin. Daher sind im folgenden für technisch besonders wichtige Legierungsreihen die Zustandsdiagramme selbst mit speziellen Angaben über

das Verhalten der betreffenden Legierungen zusammengestellt. Hierbei sind vor allem die Legierungen des Eisens und des Kupfers berücksichtigt worden.

Man wird erkennen, daß, auch wenn ein Zustandsdiagramm ziemlich eingehend studiert worden ist, immer noch Spezialfragen auftauchen, welche durch eine eingehendere Untersuchung zu lösen sind. Besonders lehrreich in dieser Beziehung ist das Eisen–Kohlenstoffdiagramm, um welches man sich bekanntlich ganz besonders bemüht hat. Man darf aber nicht glauben, daß nur dieses Diagramm so viele Rätsel aufgegeben hat. Auch bei vielen anderen Diagrammen harren noch zahlreiche Spezialfragen ihrer Lösung.

Es ist ganz verständlich, daß Stoffe von der Bedeutung der Kohlenstoffstähle, mit denen die Industrie so vielfach sich zu beschäftigen Gelegenheit hat, die mannigfachsten Fragen bieten. Wie man an jedem Dinge immer neue Eigentümlichkeiten entdeckt, je häufiger man es beobachtet, so auch hier.

Die Wissenschaft sucht das Allgemeine zu erfassen und darf daher vielen Nebenerscheinungen, solange sie ihr höheres Ziel nicht erreicht hat, nicht nachgehen, während die Praxis, um einen bestimmten Zweck zu erreichen, gewisse störende oder nützende Nebenerscheinungen besonders beherrschen muß.

Es ist wohl heutzutage in weitesten Kreisen bekannt, daß wissenschaftliche Unterlagen der Praxis von größtem Nutzen sind, und daß umgekehrt der Wissenschaft aus der Praxis eine Menge von Anregungen zufließen.

## 1. Die Formen des Eisens

Das $\alpha$-Fe ist durch seinen Ferromagnetismus ausgezeichnet, zwischen 720 und 820° nimmt seine Magnetisierbarkeit bis auf einen ganz geringen Paramagnetismus ab. Hierbei tritt eine Umkristallisation nicht ein. Bei 770° ist die Abnahme der Magnetisierbarkeit mit wachsender Temperatur am stärksten, und hier wird auch eine kaum merkliche Wärmemenge absorbiert, die sich bei der Abkühlung wieder entwickelt. Die Umwandlung des $\alpha$-Fe in das $\beta$-Fe vollzieht sich in homogener Phase, wobei sich die Eigenschaften kontinuierlich mit der Temperatur ändern. Nachweisbar ist diese Art der Änderung für den elektrischen Widerstand und die Magnetisierbarkeit, nicht nachweisbar für die Änderung des Energieinhaltes und die Volumenänderung, weil sie sehr gering sind.

Bei 906° tritt eine Umkristallisation des $\beta$-Fe in das $\gamma$-Fe ein, wobei das Volumen sich verkleinert und Wärme absorbiert wird. Diese Änderungen sind diskontinuierlich. Die lineare Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist groß, größer als 5 cm/sec. Bei seiner Abkühlung leuchtet ein Fe-Draht an den Stellen des Eintritts der Umwandlung des $\gamma$-Fe in das $\alpha$-Fe auf, und die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Aufleuchten auf dem Draht fortpflanzt, kann gemessen werden.[1])

Die Umwandlung des $\gamma$-Fe in das $\delta$-Fe muß sich ebenfalls unter Umkristallisation nach diskontinuierlichen Änderungen der Eigenschaften vollziehen, weil ihre Gitterarten verschieden sind. Die Feststellung[2]), daß dem $\delta$-Fe die Gitterart des $\beta$-$\alpha$-Fe zukommt, bewies noch nicht ihre Identität in demselben Zustandspunkte. Dieser Beweis wurde erst durch die Erfahrung gebracht, daß gewisse Zusätze zum Fe den Umwandlungspunkt von $\delta$-Fe in $\gamma$-Fe erniedrigen, den von $\beta$- in $\gamma$-Fe aber erhöhen und daß beide Äste eine Umwandlungskurve bilden, welche das $\gamma$-Feld von dem des $\beta$-Feldes trennt.

Dementsprechend hat man das $\delta$- und $\beta$-Fe als $\alpha$-Fe bezeichnet, weil ihnen dieselbe Gitterart zukommt. Da aber die Atome des $\alpha$-Fe sich von denen des $\beta$- und $\delta$-Fe durch ihren Ferromagnetismus unterscheiden und im Temperaturintervall des Verlustes des Ferromagnetismus auch andere Eigenschaften sich erheblich ändern, so scheint es doch bedenklich, die Unterscheidung von $\alpha$-Fe und $\beta$-Fe aufzugeben. Dann aber ist das $\delta$-Fe nicht als $\alpha$-Fe, sondern als $\beta$-Fe zu bezeichnen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Formen des Fe, ihre Umwandlungspunkte, ihre Raumgitter usw.

| Umwandlungspunkte | Formen | Umwandlungswärmen | Volumenänderungen |
|---|---|---|---|
| | flüssig | | |
| 1530° | | 50—65 cal/g | 0,044 cm³/g |
| | $\delta$-Fe raumzentriert | | |
| $A_4$ : 1411° | | 1,9 cal/g | — |
| | $\gamma$-Fe flächenzentriert | | |
| $A_3$ : 900° | | 4,0—6,0 cal/g | — 0,001 cm³/g |
| | $\beta$-Fe raumzentriert | | |
| $A_2$ : 740—780° | | 6 cal/g | 0,0000 cm³/g |
| | $\alpha$-Fe raumzentriert | | |

---

1) G. Tammann u. G. Siebel, Stahl u. Eisen **45** (1925), 1202.

2) A. Westgren, Journ. Iron Steel Inst. **103** (1921), 303; **109** (1924), 159.

## 2. Eisen-Kohlenstoff

OSMOND[1]) und ROBERTS-AUSTEN[2]) verdanken wir die Feststellung der Haupttatsachen, LE CHATELIER[3]) die Deutung der Vorgänge, die in dem kohlenstoffhaltigen Eisen durch dessen Umwandlungen bedingt werden. ROOZEBOOM[4]) hatte seinerzeit alle bekannten Tatsachen durch ein Diagramm darzustellen gesucht, aber nicht zwischen stabilen und instabilen Kristallarten, die in den Eisen–Kohlenstoffstählen auftreten, unterschieden. Die hieraus sich ergebenden Irrtümer wurden durch HEYN's[5]) und CHARPY's[6]) Feststellungen beseitigt.

Kohlenstoffreiche Gußeisen mit mehr als 4,5% C werden von der Industrie kaum hergestellt. Von R. RUER[7]) ist die Löslichkeit des Graphits im flüssigen Fe bis 2500° verfolgt worden.

### a) Die Kristallisation der Eisen–Kohlenstoffschmelzen

Aus kohlenstoffreichen Schmelzen können primär zwei verschiedene Stoffe kristallisieren, Graphit und $Fe_3C$. Aus einer und derselben Schmelze kann bei schneller Abkühlung weißes Gußeisen ohne Graphit unter primärer Bildung von $Fe_3C$ und bei langsamer Abkühlung graues Gußeisen unter primärer Bildung von Graphit erhalten werden. Hieraus ist zu schließen, daß die Zahl der Kristallisationszentren des $Fe_3C$ mit der Unterkühlung sehr viel schneller anwächst als die des Graphits.

Nicht nur die Geschwindigkeit der Abkühlung, sondern auch der Gehalt an Beimengungen ist auf das Verhältnis der Anzahl der Kristallisationszentren des $Fe_3C$ und des Graphits von großem Einfluß. Mit wachsendem Mangangehalt wächst die Zahl der $Fe_3C$-Zentren, und die Kernzahl des Graphits nimmt ab, während ein wachsender Siliciumgehalt den umgekehrten Einfluß hat.

Bei längerem Erhitzen von $Fe_3C$-haltigem, graphitfreiem Eisen auf 1000° bildet sich Graphit auf Kosten des $Fe_3C$. Es ist damit

[1]) F. OSMOND, Contributions a l'étude des alliages. Paris 1901, S. 277.

[2]) W. C. ROBERTS-AUSTEN, Proc. of the Inst. of Mechanical Engineers 1897 u. 1899.

[3]) H. LE CHATELIER, Revue gén. des Sciences 1897, S. 11.

[4]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Z. phys. Chem. **34** (1900), 437.

[5]) E. HEYN, Z. Elektrochem. **10** (1904), 491.

[6]) M. G. CHARPY, Bull. Soc. d'Encourag. de l'Industrie 1902, S. 399.

[7]) R. RUER u. J. BIREN, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920), 98.

erwiesen, daß das $Fe_3C$ instabiler ist als ein Gemenge von Fe und Graphit. Dementsprechend muß die Kurve des Beginns der Kristallisation des $Fe_3C$, *CD* Abb. 259, als die einer instabilen Form unter der des stabileren Graphits, *C′D′*, liegen.

Aus den Schmelzen zwischen 0,4 und 4,2% C kristallisieren zuerst γ-Mischkristalle, beschlossen wird die Kristallisation durch die Spaltung der eutektischen Schmelze *C* in den gesättigten Mischkristall *E* und $Fe_3C$ oder der Schmelze *C′* in den Mischkristall *E′* und Graphit. Bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit verlaufen

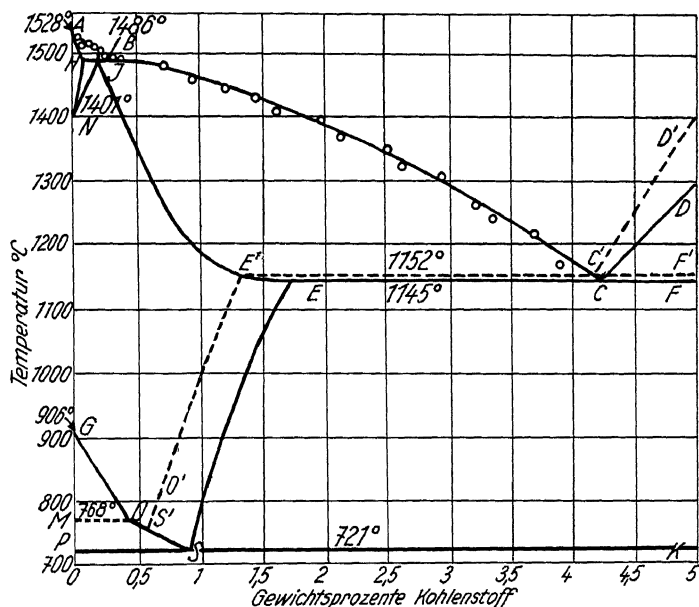



Abb. 259.
Diagramm Eisen–Kohlenstoff
——— System Eisen–$Fe_3C$
- - - - System Eisen–Graphit

beide Reaktionen, und es entsteht aus den Schmelzen zwischen 2 und 4% C das halbierte Gußeisen, welches neben dem gesättigten Mischkristall $Fe_3C$ und Graphit im Eutektikum enthält.

Aus den Schmelzen mit weniger als 0,4% C kristallisieren die Mischkristalle des δ-Fe, welches auch darin dem α-Fe gleicht, daß es viel weniger C bei derselben Temperatur zu lösen vermag als das γ-Fe. Der Kristallisationsverlauf in diesem Gebiet ist sehr ähnlich dem durch das Diagramm 8 S. 247 beschriebenen.

## b) Die Umwandlungen in den kristallisierten Kohlenstoffstählen mit 0—2% C bei langsamer Kühlung

Nach Beendigung der Kristallisation bei normaler Kühlung bestehen die Stähle mit 0 bis etwa 1,7% C aus $\gamma$-Mischkristallen, deren mittlere Zusammensetzung mit der ihrer Schmelze übereinstimmt.

Das Feld der $\gamma$-Mischkristalle ist nach tieferen Temperaturen hin von den Linien $GO$ und $OS$ begrenzt, auf denen $\gamma$-Mischkristalle mit $\beta$- bzw. $\alpha$-Fe im Gleichgewicht sind, und der Kurve $ES$, der Löslichkeitskurve des $Fe_3C$ in den $\gamma$-Mischkristallen.

Kühlt man einen $\gamma$-Mischkristall mit weniger als 0,4% C langsam ab, so bilden sich nach Überschreiten der Linie $GO$ in einzelnen Punkten des Mischkristalles Kerne von $\beta$-Fe, welche wachsen und dabei den C im $\gamma$-Fe vor sich her schieben, da der C in dem $\beta$-Fe nur sehr wenig löslich ist. Wird die Temperatur des Punktes $O$ erreicht, so wandelt sich das gebildete $\beta$-Fe in das magnetisierbare $\alpha$-Fe um, worauf die Horizontale $MO$ deutet.

Nachdem schließlich der C-Gehalt des Restes der $\gamma$-Mischkristalle bis zum Punkt $S$ auf 0,9% C gewachsen ist, ist der Mischkristall nicht nur an $\alpha$-Fe gesättigt, sondern noch an einem zweiten Körper, $Fe_3C$, dessen Löslichkeitskurve im $\gamma$-Fe die von $S$ aus in Richtung nach $E$ verlaufende Linie ist. Bei weiterer Wärmeentziehung zerfällt der Mischkristall $S$ in $\alpha$-Fe und $Fe_3C$. Das durch Spaltung des doppelt gesättigten Mischkristalls $S$ entstehende Strukturelement, der Perlit, erscheint auf den mit alkoholischer Pikrinsäurelösung geätzten Schliffen aus Lamellen eines weichen Körpers, $\alpha$-Fe, und eines harten, des Perlit-Cementites $Fe_3C$, aufgebaut. Dieser Deutung der Umwandlungen entspricht auch das Auftreten und Verschwinden der ferromagnetischen Magnetisierbarkeit. Die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen und ihrer Wiederkehr beim Abkühlen liegen auf der Linie $MOSK$, was die Beschreibung der Vorgänge bei langsamer Abkühlung bestätigt.

Entsprechend diesen Veränderungen, verursacht durch die beschriebenen Umwandlungen, bestehen von 700° bis zu gewöhnlichen Temperaturen die Stähle mit 0—0,9% C aus Fe-Kristalliten (Ferrit), umgeben von Perlit, dessen Menge mit wachsendem C-Gehalt zunimmt (Abb. 260 u. 261), bis der Stahl mit 0,9% C nur aus Perlit besteht (Abb. 262). In den Stählen mit 0,9—2,0% C ist der primär aus dem $\gamma$-Mischkristall gebildete Cementit ($Fe_3C$) von Perlit umgeben, dessen Menge mit wachsendem C-Gehalt abnimmt (Abb. 263).

Abb. 260.

Eisen mit 0,01% C. Vergr. 1200fach. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäurelösung. H. HANEMANN u. A. SCHRADER, Atlas metallographicus. An den Grenzen der Fe-Körner hat sich Zementit, $Fe_3C$, ausgeschieden, die beiden dunklen Flecke sind streifiger Perlit

Abb. 261.

Eisen mit 0,40% C. Vergrößerung 1000fach. Die hellen Teile sind Ferrit (Fe), die dunklen Perlit, der zum Teil gröber mit deutlich lamellarer oder körniger Struktur entwickelt ist, zum Teil aber sehr feinkörnig ist

Abb. 262.

Eisen mit 0,9% C. Vergrößerung 1000fach. Der ganze Stahl besteht aus Perlit, abwechselnd harten Lamellen von $Fe_3C$ und weichen von Fe

Abb. 263.

Eisen mit 1,75% C. Vergrößerung 1000fach. Die Hauptmasse ist Perlit, rechts verläuft ein Band von Cementit

In den Gußeisen mit 2—4,2% C sind die aus der Schmelze primär gebildeten $\gamma$-Mischkristalle in Cementit und Perlit zerfallen und umgeben von einem Eutektikum aus Cementit und ursprünglichen $\gamma$-Mischkristallen, das sich aus der Schmelze gebildet hat. Die $\gamma$-Mischkristalle dieses Eutektikums sind ihrerseits wieder in Cementit und Perlit zerfallen (Abb. 264). Schließlich findet sich in dem schnell gekühlten weißen Gußeisen mit mehr als 4,2% C primär aus der Schmelze gebildeter Cementit, umgeben vom Eutektikum des ursprünglichen $\gamma$-Mischkristalls und des Cementits (Abb. 265), und im langsam gekühlten grauen Gußeisen ist ein Teil des primär aus der Schmelze gebildeten Cementits durch Graphit ersetzt (Abb. 266).

Abb. 264.
Weißes Gußeisen mit ca. 3% C. Vergrößerung 500fach. Mit alkoholischer Pikrinsäure geätzt. Nach GUILLET. Die hellen Teile sind Cementit, die dunklen Perlit. Die größeren dunklen Teile sind primär aus der Schmelze entstanden und von Cementit und dem grobmaschigen Eutektikum aus Cementit und Perlit umgeben

Zur Frage, ob der Perlit—Cementit identisch ist mit dem aus den C—Fe-Schmelzen gebildeten $Fe_3C$ ist folgendes zu sagen. Der Wärmeinhalt der Stähle mit 0—6,6% C zwischen 700 und 660° in Abhängigkeit vom C-Gehalt wird nicht durch e i n e Gerade dargestellt, sondern durch z w e i Gerade, die sich bei 0,95% C schneiden. Wäre der Perlit—Cementit mit dem aus den Schmelzen gebildeten Cementit identisch, so müßte der Wärmeinhalt der Stähle zwischen den Zusammensetzungen Fe und $Fe_3C$ linear vom C-Gehalt abhängen; da das aber nicht der Fall ist und die Differenz des gefundenen und des nach der linearen Abhängigkeit berechneten Wärmeinhaltes gerade bei der Zusammensetzung des Perlits am größten ist, so hat der Perlit—Cementit einen etwas größeren Wärmeinhalt als der aus der Schmelze gebildete Cementit.[1])

[1]) A. MEUTHEN, Ferrum 10 (1912), 1.

Der Cementit hat einen Umwandlungspunkt[1]) bei 210°. Bei dieser Temperatur verliert beim Erhitzen der Cementit seinen Ferromagnetismus, der beim Abkühlen bei dieser Temperatur wiederkehrt. Da die Änderung des Magnetismus bei 210° linear von dem Kohlenstoffgehalt des Eisens abhängt, so ist diese Änderung für gleiche Mengen der drei Cementitarten dieselbe, nämlich für den perlitischen, den aus den $\gamma$-Mischkristallen und den aus der Schmelze gebildeten. Diesen Cementitarten kommt also dasselbe Raumgitter zu, und die Unterschiede im Wärmeinhalt des perlitischen und des

Abb. 265.

Eisen mit 4,6 % C. Vergrößerung 200fach. GUTOWSKY, Metallurgie 6 (1909), 737, Abb. 627. Primärer Cementit

Abb. 266.

Graues Gußeisen. Vergrößerung 200fach. Mit Pikrinsäure geätzt. Nach GUILLET. Graphit (schwarz), Perlit, Cementit (weiß)

aus der Schmelze entstandenen Cementits sind eine Folge seiner verschiedenen Korngröße, der feine perlitische Cementit, der eine viel größere Oberfläche hat als der aus der Schmelze entstandene, hat infolge seiner Feinheit einen größeren Wärmeinhalt.

Auch die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Koerzitivkraft vom Kohlenstoffgehalt wird durch je zwei Gerade wiedergegeben, die sich beim Kohlenstoffgehalt des Perlits schneiden. Diese Tatsache kann auf eine verschiedene Verteilung des Cementits in unter- und überperlitischen Stählen zurückgeführt werden.

[1]) K. HONDA u. H. TAKAGI, Science Reports Tohoku Univ. 4 (1915), 161.

Der Verlust der Magnetisierbarkeit des Cementits wird von einer Volumenvergrößerung um 0,00056 $cm^3$ pro 1 $cm^3$ Cementit begleitet.[1] Diese Volumenänderung kann besonders die Festigkeitseigenschaften von cementitreichen Materialien ungünstig beeinflussen.

### c) Die Wirkung schneller Kühlung

C-armes $\gamma$-Fe kann durch Abschrecken nicht im unterkühlten Zustande hergestellt werden. Erst wenn das $\gamma$-Fe über 1% C enthält, wird es durch Abschrecken schwächer ferromagnetisch, und bei einem Gehalt von 2% C und 2% Mn gelang es, durch Abschrecken einen paramagnetischen Körper zu erhalten, dessen Feingefüge, den Austenit, Abb. 267 wiedergibt.[2] Die Stähle mit 0,3 bis etwa 1% C behalten nach dem Abschrecken ihren Ferromagnetismus, bekommen aber ein anderes Feingefüge, als den langsam gekühlten Stählen zukommt, dieses nadelige Feingefüge, das martensitische, gibt Abb. 268 wieder. In den Stählen mit mehr als 1% C bilden sich sowohl Austenit als auch Martensit, dessen Nadeln oder Lamellenpakete in den Austenitkörnern verstreut sind.

Abb. 267.
Austenit 2% C, 2,2% Mn von 1050° abgeschreckt.
Nach Maurer,
Vergrößerung 400fach

Der Austenit ist ein unterkühlter $\gamma$-Fe-Mischkristall, weil er nicht ferromagnetisch ist. Im Martensit dagegen hat man als Lösungsmittel des Kohlenstoffs das $\alpha$-Fe anzunehmen, weil er wie das $\alpha$-Fe ferromagnetisch ist. Beim Abschrecken des $\gamma$-Fe-Mischkristalls findet bei der Martensitbildung wohl eine Umkristallisation statt, aber die Ausscheidung des C als $Fe_3C$ wird unterdrückt.

Der nadelige Martensit findet sich nur auf Schliffen, deren Korn sich durch längeres, hohes Erhitzen erheblich vergrößert hat. In einem Stahl, der nur kurze Zeit und nur wenig über die Temperatur des Verlustes seiner Magnetisierbarkeit erhitzt worden ist, hat der

[1]) K. Ewig, Stahl u. Eisen 42 (1922), 772.
[2]) E. Maurer, Metallurgie 6 (1909), 33.

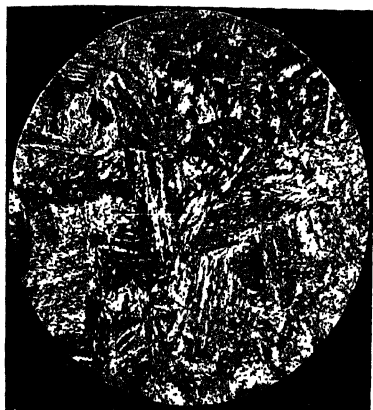



Abb. 268.
Martensit. Nach OBERHOFFER.
Vergrößerung 300fach

Abb. 269.
Eisen mit 0,9% C, 10 Min. 5° über die Umwandlungstemperatur von Perlit in γ-Mischkristalle erhitzt und darauf abgeschreckt. Geätzt mit alkoholischer Salzsäure. Vergrößerung 1000fach[1])

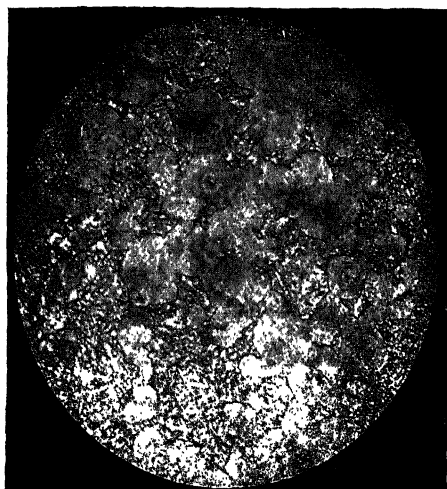



Abb. 270.
Eisen mit 0,5% C, abgeschreckt. Übergangsstelle vom Rande zum Kern. Osmonditkugeln, umgeben von Martensit. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäure. Vergrößerung 110fach. Nach HANEMANN[1]), Taf. 33, Abb. 3.

Abb. 271.
Eisen mit 1,79% C. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäure. Vergrößerung 720fach. Nach HANEMANN, l. c. Taf. 34, Abb. 15. Austenit als Grundmasse. Cementitnadeln von Martensit umgeben

[1]) H. HANEMANN, Stahl u. Eisen **32** (1912), 1397.

Martensit nach HANEMANN[1]) nicht das typische Aussehen der Abb. 268, sondern das der Abb. 269, in welcher die Grundmasse Martensit und die unregelmäßigen Fetzen Perlit sind. Dieser aus kleineren Körnern des $\gamma$-Mischkristalls entstandene und daher weniger deutlich in seinem nadelförmigen Gefüge ausgebildete Martensit wird auch als Hardenit bezeichnet. Entsprechend der Feinheit seines Kornes kommen dem Hardenit besonders gute Festigkeitseigenschaften zu.

Schreckt man Stähle mit 0,5—1,0% C von Temperaturen des $\gamma$-Feldes in Wasser ab, so besteht ihre Rinde aus Martensit und ihr Kern, wenn das Stück nicht zu klein war, aus einer anderen Kristallart, die HEYN[2]) als Osmondit bezeichnet. Abb. 270 gibt nach HANEMANN die Struktur der Übergangszone eines in Wasser abgeschreckten Stahles mit 0,5% C wieder. Die sphärolithähnlichen Gebilde sind Osmondit, und die Grundmasse nadelförmiger Struktur ist Martensit. HANEMANN[1]) spricht diese Sphärolithe als Gemenge von $\alpha$-Fe und Cementit in submikroskopischer Verteilung an.

Beim Abschrecken der Stähle mit 0,9—2% C tritt an den Cementitnadeln die Bildung von Martensit ein, während die Grundmasse aus $\gamma$-Mischkristallen (Austenit) besteht (Abb. 271). An der Grenze zwischen Austenit und den Cementitnadeln ist also das spontane Bildungsvermögen des Martensits sehr erheblich größer als im Austenit selbst. Diese Erscheinung ist recht verbreitet. Die Grenze eines Kristalls gegen einen anderen oder seine unterkühlte Schmelze kann der Ort erhöhter Kernzahl sein.

## d) Das Anlassen

Läßt man Martensit und Austenit durch langsame Steigerung ihrer Temperatur an, so nähern sie sich in ihren Eigenschaften und ihrem Aufbau den langsam gekühlten, stabilen Stählen. Der elektrische Widerstand beginnt bei etwa 100° abzunehmen und erreicht bei etwa 500° den des langsam gekühlten Stahles. Die Widerstandsabnahme wird durch die Ausscheidung des $Fe_3C$ bedingt.

Die Volumenänderung beim Anlassen des Austenits und des Martensits verläuft in verschiedener Weise. Beim Austenit tritt nach der Kohlenstoffausscheidung eine Umkristallisation des $\gamma$-Fe in $\alpha$-Fe unter einer Volumenvergrößerung von etwa 0,8% ein, welche die Kontraktion bei der Kohlenstoffausscheidung erheblich übertrifft. Beim Martensit findet beim Anlassen infolge der Kohlenstoff-

[1]) H. HANEMANN, Stahl u. Eisen **32** (1912), 1397.
[2]) E. HEYN, Stahl u. Eisen **26** (1906), 778.

ausscheidung nur eine Volumenverkleinerung statt, die bei Stählen, welche neben Martensit auch Austenit enthalten, zwischen 200—300° durch eine Volumenvergrößerung gestört wird.

Die Brinellhärte und die Ritzhärte nehmen beim Anlassen ab, es bilden sich hierbei zwei Strukturelemente, das weiche $\alpha$-Fe und der harte Cementit.

Abb. 272 zeigt einen angelassenen Martensit, in dem die Spaltung zu Ende verlaufen ist. Die zahllosen hellen Pünktchen sind Cementit, die, im $\alpha$-Fe eingebettet, noch die Konturen der ursprünglichen Martensitnadeln erkennen lassen.

Abb. 272.
Martensit mit 1,5% C, abgeschreckt von 1000°, darauf auf 650° erhitzt. Geätzt mit Natriumpikratlösung. Nach HANEMANN, l. c. Taf. 33, Abb. 10.

In den C-Stählen werden durch Abschrecken die bei höheren Temperaturen beständigen $\gamma$-Mischkristalle konserviert, und da durch Auflösen eines fremden Stoffes in einem Kristall die Härte immer zunimmt, so ist es zu erwarten, daß in solchen Fällen Abschrecken Härtung zur Folge hat. Wenn aber, wie bei Ni–Si (3—8% Si), ein Mischkristall ohne Zerfall sich bei langsamer Kühlung in einen anderen umwandelt, und durch Abschrecken der bei höherer Temperatur beständige Mischkristall konserviert wird, so kann das Abschrecken ein Weichwerden zur Folge haben. Die langsam gekühlten Ni–Si-Legierungen mit 3—8% Si haben etwa Feldspathärte, während die abgeschreckten nur wenig härter als Kalkspat sind.

### e) Möglichst schnelle Wärmeentziehung

Um eine Kristallart, die sich bei ihrer Abkühlung in eine andere umwandelt, auch in unterkühltem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, hat man ihr möglichst schnell einen Teil ihres Wärmeinhalts zu entziehen, damit die Zentren der Umwandlung nicht entstehen oder nicht wachsen können.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit eines heißen Metallstücks hängt ab von der Natur der kalten Flüssigkeit, in die es gebracht wird. Sie ist nicht proportional dem Wärmeleitvermögen der Flüssigkeit, sondern der Änderung des Wärmeinhalts ihrer Volumeneinheit pro 1°.[1])

Beim Abschrecken in Wasser wird die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Bildung einer Dampfhaut um das heiße Metallstück anfangs stark verzögert, wenn diese zusammenbricht, so wächst die Abkühlungsgeschwindigkeit stark an.[2])

Abb. 273.
Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Temperatur der Umwandlungen

Sehr kleine Metallmengen können am schnellsten durch Abblasen mit einem Wasserstoffstrom gekühlt werden. Hiervon hat F. Wever[3]) bei seinen Untersuchungen über die Umwandlungen in Stählen in Abhängigkeit von ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit Gebrauch gemacht. An einen dünnen Stahldraht (0,2 mm) wurden die sehr dünnen Drähte des Thermoelements (0,02 mm) gelötet, die Spannung des Thermoelements gab ein Elektrokardiograph an, dessen Spiegel einen Lichtstrahl auf eine fallende lichtempfindliche Platte warf. Auf diesen Abkühlungskurven traten die durch die Umwandlungen bewirkten Verzögerungen des Temperaturabfalls deutlich hervor, auch wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit durch einen Wasserstoffstrahl auf den Stahldraht bis auf 3000° in der Sekunde gesteigert wurde.

[1]) C. Benedicks, Journ. Iron. a. Steel Inst. **77** (1908), 153.

[2]) F. Wever u. N. Engel, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. **13** (1931). Dort sind nähere Angaben über die Abschreckgeschwindigkeiten in vielen Flüssigkeiten zu finden.

[3]) F. Wever u. N. Engel, Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch. **12** (1930), 93.

Bei einem Stahl mit 0,04% C sind bis zu Abkühlungsgeschwindigkeiten von etwa 800° pro sec die drei Umwandlungen: die Ausscheidung von $\beta$-Fe aus dem $\gamma$-Mischkristall, $A_3$, die Wiederkehr des Ferromagnetismus, $A_2$, und die Bildung des Perlits, $A_1$, auf den Abkühlungskurven voneinander zu unterscheiden (Abb. 273), sie werden mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit zu tieferen Temperaturen verschoben. Erst wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit größer als 1000° pro sec wird, fallen die Umwandlungen $A_3$ und $A_2$ zusammen. Wächst die Abkühlungsgeschwindigkeit auf etwa 2500° pro sec, so werden die Umwandlungen $A_3$, $A_2$ und $A_1$ übersprungen und es tritt bei einer Temperatur, die unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit ist, die Bildung von Martensit auf der $M$-Horizontalen bei etwa 430° ein.

Bei einem Stahl mit 0,54% C fallen die Temperaturen der drei Umwandlungen $A_3$, $A_2$ und $A_1$ schon bei kleinen Abkühlungsgeschwindigkeiten zusammen, und die Martensitbildung tritt schon beim Überschreiten der Abkühlungsgeschwindigkeit von 500° pro sec ein. Die Temperatur der Martensitbildung sinkt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, bei einem C-Gehalt von 1,7% liegt sie bei 100°, bei bestimmtem C-Gehalt wird diese Temperatur von der Geschwindigkeit des Abschreckens nicht beeinflußt.

### f) Der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens

Aus der Volumenänderung $\Delta v$ und der Umwandlungswärme $r_p$ eines reversiblen vollständigen Gleichgewichtes kann die Richtung der Gleichgewichtskurve $\frac{dT}{dp}$ berechnet werden: $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{r_p}$.
Für die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen der folgenden Eisenformen ergeben sich die Werte:

$\frac{dT}{dp}$ für die Umwandlung von $\gamma$- in $\beta$-Fe $-0{,}009^0$ für 1 kg pro 1 cm²
und
$\frac{dT}{dp}$ „ „ „ $\beta$- in $\alpha$-Fe $0{,}0000^0$ für 1 kg pro 1 cm².

Durch wachsenden Druck wird die Umwandlungstemperatur des $\gamma$- in $\beta$-Fe zu tieferen Temperaturen verschoben und die des $\beta$- in $\alpha$-Fe nicht merklich geändert, weil die Volumenänderung dieser Umwandlung verschwindend klein ist.

In Abb. 274 sind diese beiden Umwandlungslinien angedeutet; sie würden sich im Punkte $A$, bei 12000 kg pro 1 cm², schneiden. In diesen Punkt müßte eine dritte Umwandlungskurve treffen, auf der $\gamma$- und $\alpha$-Fe miteinander im Gleichgewichte sind. Es würde also bei Drucken über 12000 kg das $\gamma$-Fe sich direkt in das $\alpha$-Fe umwandeln.

Auch der Druckeinfluß auf die Umwandlung des doppelt gesättigten $\gamma$-Mischkristalls mit 0,9% C in Perlit bei 720° kann, da dieses Gleichgewicht ein vollständiges ist, nach obiger Formel be-

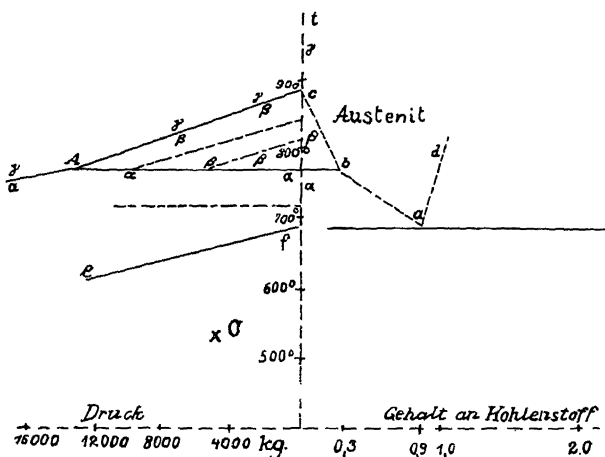



Abb. 274.
Druckeinfluß auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens

rechnet werden. Aus CHARPY's Angaben ergibt sich für diese Umwandlung $\Delta v$ zu $-0{,}00048$, und $r_p$ läßt sich auf 2 cal pro 1 g Fe schätzen, woraus sich ein $\frac{dT}{dp}$-Wert von $-0{,}0054^0$ pro 1 kg ergibt. Diesem $\frac{dT}{dp}$-Wert entspricht in Abb. 274 die Gerade $ef$.

In der Abb. 274 ist außerdem noch der Einfluß des C-Gehaltes auf die betreffenden Gleichgewichte angedeutet. Denkt man sich diesen Teil der Abbildung um die $t$-Achse um 90° nach vorn gedreht, so stellt der Raum des $\beta$-Fe im Druck-Temperatur-Konzentrationsraum ein Tetraeder dar. Die Wirkung des Druckes auf die Gleichgewichtstemperaturen ist in mancher Beziehung der des C-Gehalts analog. ROBERTS-AUSTEN[1]) hat die Abkühlungskurven eines Stahlblocks mit 0,9% C unter dem Druck von 1 und 4700 kg pro 1 cm²

[1]) W. C. ROBERTS-AUSTEN, Inst. of Mechanical Engineers, 1893.

bestimmt und den Haltepunkt unter 1 kg Druck bei 690°, dagegen unter 4700 kg bei 560°, Punkt *O*, Abb. 274, gefunden. Die Zeitdauer dieses Haltepunktes war erheblich kleiner als die des Haltepunktes unter 1 kg Druck. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes ist also etwa fünfmal größer gefunden worden, als dem geraden Verlauf der berechneten Umwandlungslinie entsprechen würde. Diese Abweichung kann daher rühren, daß der Punkt *O* auf einer anderen Gleichgewichtskurve, der des $\gamma$-Mischkristalls und einer dichteren, nur bei höheren Drucken stabilen Eisenform, liegt.

Bekanntlich hat die neuere Seismik die alte Vermutung, daß der Erdkern wahrscheinlich sehr eisenreich ist, dahin bestätigt, daß man aus den Laufzeiten der Erdbebenstöße auf eine starke Dichtezunahme in der Tiefe von etwa 1500 km (Wiechert) schließen konnte. In dieser Tiefe müßte reines Eisen sich in einem der unmagnetisierbaren Zustände befinden. Da in einer Tiefe von 64 km wahrscheinlich eine Temperatur von 600° bei 16000 kg Druck pro 1 cm² herrscht, so müßte auch reines Fe in größeren Tiefen als 64 km unmagnetisierbar sein, was erst recht für Ni-, Mn-, Si- und C-haltiges Fe gelten würde.

### g) Die Wirkung von mischkristallbildenden Zusätzen auf die Umwandlungspunkte des Fe

Bei größeren Abkühlungsgeschwindigkeiten C-reicherer Stähle wird die Umwandlung $A_3$ im Perlit übersprungen. Da die betreffende lineare Umwandlungsgeschwindigkeit groß ist, 60 cm/Min. im $H_2$-Gas[1]), so muß die Zahl der Umwandlungszentren klein sein, und sie hat wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Unterkühlung ein Maximum, wäre sie groß, so könnte die Umwandlung im Perlit bei der großen linearen Umwandlungsgeschwindigkeit nicht übersprungen werden. Es würde dann auch das Aufleuchten beim Abkühlen hellrot glühenden Stahls, seine Rekaleszenz, wegen fehlender Unterkühlung nicht beobachtet werden.

Abgeschreckte C-reiche Stähle bestehen in ihren äußeren Schichten aus Martensit, im Inneren aus Austenit. Die Umwandlung von Austenit in Martensit vollzieht sich in einem weiten Temperaturintervall, von 100—120°, sie kommt bei stufenweiser Abkühlung bei jeder Temperaturerniedrigung wieder in Gang, weil bei der Umwandlung

[1]) G. Tammann u. G. Siebel, Stahl u. Eisen 45 (1925), 1202.

im Inneren Druckspannungen entstehen, welche die Umwandlung behindern.[1])

Bei den legierten Stählen, z. B. mit 1% Cr und 4% Ni, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits in Perlit oder Troostit sehr viel kleiner als in den reinen C-Stählen, daher kann in den legierten Stählen die Perlitbildung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit sowohl magnetometrisch als auch dilatometrisch verfolgt werden. Zwischen 650 und 500° vollzieht sich die Perlitbildung im Austenit langsam, unter 450° setzt dann eine Umwandlung ein, bei der sich wahrscheinlich eine Lösung von C in $\alpha$-Fe bildet. Schließlich tritt unter 250° die schnell verlaufende Umwandlung in Martensit ein.

Die zwischen 650° und 500° langsam verlaufende Umwandlung des Austenits ermöglicht die übliche Vergütung der Stähle, welche durch schroffes Abschrecken zuerst Martensit erzeugt, der dann angelassen wird, in folgender Weise auszuführen. Der legierte Stahl wird für einige Zeit sehr schnell auf eine Temperatur zwischen 250 bis 350° gebracht, hier erfolgt eine gleichmäßige Umwandlung des Austenits, bei dem nun folgenden Abschrecken in Wasser kann bei größeren Zusätzen von Cr oder Ni jener Zustand fixiert werden, oder es entsteht bei kleineren Zusätzen Martensit. Bei diesem Verfahren treten weniger Härterisse und Verziehungen auf, als wenn der Stahl von 800° direkt und nicht stufenweise abgeschreckt wird.[2])

Ein Teil dieser Zusätze erhöht die Umwandlungstemperatur bei 1400° und erniedrigt die bei 900°, dadurch wird das $\gamma$-Feld vergrößert, ein anderer wirkt in entgegengesetzter Weise, wodurch sich eine in sich geschlossene Umwandlungskurve ausbildet, welche das $\gamma$-Feld von dem des $\alpha$-Fe abschließt.

Der Grund für dieses verschiedene Verhalten der Zusätze ist in den verschiedenen Vorzeichen der Mischungswärmen zu suchen, die ihrerseits von den Molekularkräften zwischen den Fe- und Zusatzatomen abhängen. Diese Kräfte stehen mit den Gitterparametern nicht in einfachem Zusammenhang.

Die Resultate der Untersuchungen über die Wirkung von Fremdmetallen auf die Ausdehnung des $\gamma$-Feldes sind für die Wärmebehandlung legierter Stähle von Bedeutung.

---

[1]) G. Tammann u. E. Scheil, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 1.

[2]) F. Wever, H. Lange u. W. Jellinghaus, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. **13** (1931).

Die folgenden Abb. 275—278 geben vier typische Fälle der Begrenzungen des $\gamma$-Feldes wieder, unter jedem Diagramm sind die Elemente angegeben, welche ähnlich wie die typischen wirken.[1])

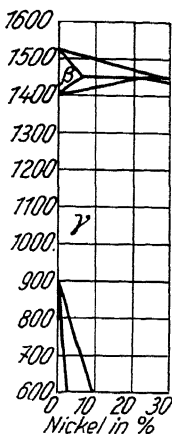



Abb. 275. Eisen–Nickel

Co Ni
Ru Rh Pd
Os Ir Pt
Mn

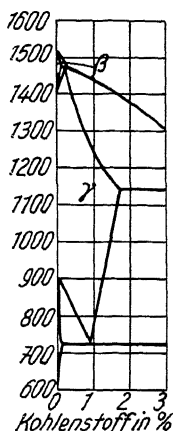



Abb. 276. Eisen–Kohlenstoff

C N
Cu Au
Zn

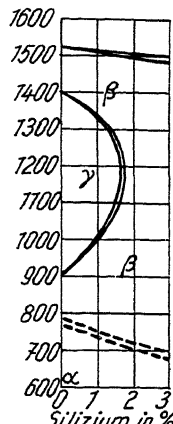



Abb. 277. Eisen–Silicium

Ba Al
Si Ti Ge Sn
Vd Nb Ta
P As Sb
Cr Mo W

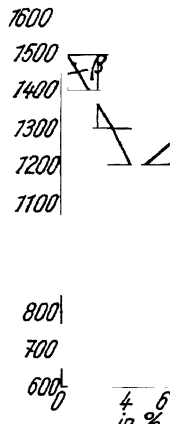



Abb. 278. Eisen–Bor

B S
Ce Zr

### 3. Eisen–Silicium

Das Zustandsdiagramm Abb. 279 ist auf Grundlage der Angaben von GUERTLER und TAMMANN[2]), T. MURAKAMI[3]) sowie KURNAKOW und URASOW[4]) entworfen. Aus den Schmelzen kristallisiert eine Reihe von Mischkristallen des $\beta$-Fe von 0—21,5% Si, ferner die Verbindung FeSi, eine Mischkristallreihe von 50 bis 52% Si und schließlich

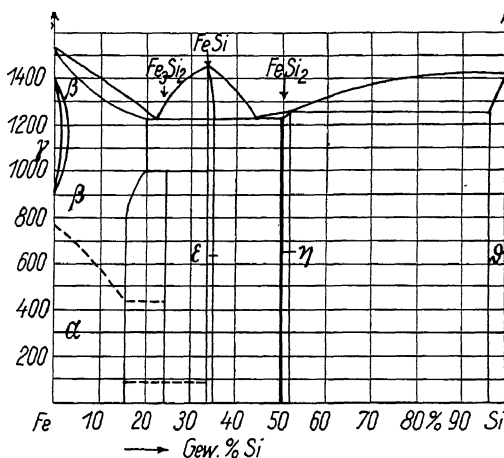



Abb. 279. Diagramm Fe-Si

[1]) F. WEVER, Arch. Eisenhütt. **2** (1929), 739; Mitt. K.W. Inst. Eisenforsch. **13** (1931), 183.

[2]) W. GUERTLER u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **47** (1905), 163.

[3]) T. MURAKAMI, Scienc. Rep. Toh. Univ. **10** (1921), 79; **16** (1927), 475.

[4]) N. KURNAKOW u. G. URASOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 89.

von 97—100% Si. Die Schmelzen mit 43—52% Si kristallisieren in sehr kleinen Temperaturintervallen.

Bei 1000° reagiert der gesättigte β-Fe-Mischkristall (20% Si) mit der Kristallart FeSi unter Bildung der Kristallart β-$Fe_3Si_2$. Bei 450° wird der gesättigte β-Fe-Mischkristall ferromagnetisch, und bei 90° tritt diese Umwandlung auch in der Kristallart $Fe_3Si_2$ ein.

## 4. Eisen–Nickel

Bei der Kristallisation der Schmelzen mit weniger als 30% Ni scheiden sich aus ihnen β-Mischkristalle aus, die sich unter 1450° in γ-Mischkristalle umwandeln (Abb. 280). Die Kristallisation der Schmelzen mit mehr als 30% Ni vollzieht sich in sehr kleinen Temperaturintervallen.

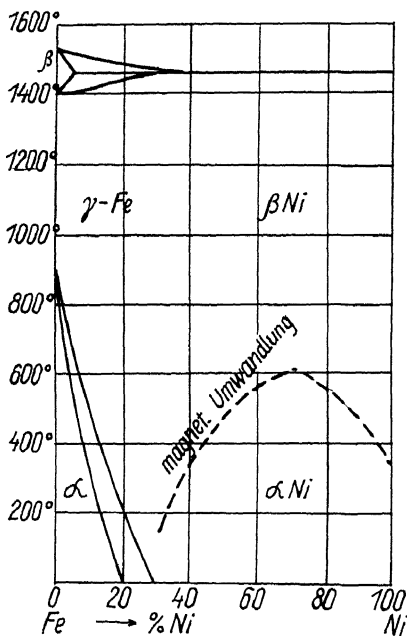



Abb. 280.
Diagramm Fe–Ni

Dem Verhalten beim Verlust und bei der Wiederkehr ihrer Magnetisierbarkeit nach zerfallen die Fe—Ni-Legierungen in zwei Gruppen. Bei den Legierungen mit 0—30% Ni tritt der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen bei erheblich höheren Temperaturen ein, als die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen. Diese Irreversibilität kann auf Überschreitungen der wahren, nicht bekannten Gleichgewichtskurve der γ- und α-Mischkristalle beruhen. Bei den Nickelstählen mit 30—100% Ni ist die Umwandlung reversibel. Bei der Umwandlung der γ-Fe-Mischkristalle mit weniger als 30% Ni in die ferromagnetischen α-Fe-Mischkristalle muß eine Umkristallisation stattfinden, da ihre Gitterarten verschieden sind. Bei der Umwandlung der Ni-reicheren Mischkristalle, bei der sie ferromagnetisch werden, braucht eine Umkristallisation nicht einzutreten, da hier die Gitterart sich nicht ändert. Um darauf hinzuweisen, ist die betreffende Umwandlungskurve gestrichelt gezeichnet.

## 5. Die ternären Kohlenstoffstähle

Fügt man zu Kohlenstoffstählen wachsende Mengen von Ni, Mn, Cr oder W, so bildet sich in ihnen sogar bei langsamer Abkühlung nicht mehr der Perlit, sondern die Struktur wird martensitisch, und bei noch größeren Zusätzen wird sie austenitisch. Für jeden C-Gehalt gibt es einen bestimmten Gehalt an Zusätzen, bei dem die martensitische oder austenitische Struktur hervortritt. Für Zusätze von Ni gibt Abb. 281 die C-Gehalte an, bei denen nach GUILLET[1]) diese Änderung der Struktur eintritt. Ähnliche Diagramme würden auch für andere Zusätze, wie Mn, Cr, W usw., gelten. Die Stähle mit martensitischer Struktur werden auch selbsthärtende genannt, weil sie ohne Abschrecken bei gewöhnlicher Kühlung, also von selbst, hart werden. Die Stähle mit austenitischer Struktur werden auch naturharte genannt, weil dieser Zustand für sie schon bei gewöhnlicher Temperatur der stabile ist, während für die C-Stähle der austenitische Zustand ein instabiler ist. Durch jene Zusätze wird die Temperatur der perlitischen Umwandlung unter die gewöhnliche Temperatur erniedrigt.

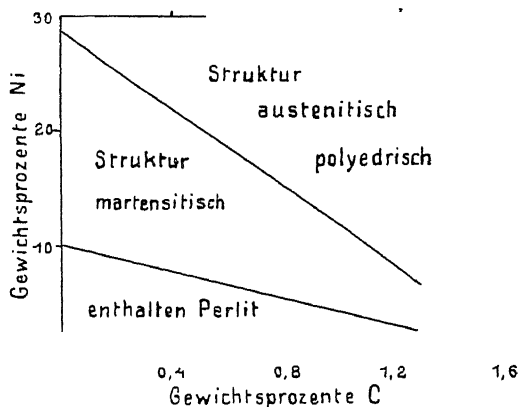



Abb. 281.
Struktur der Ni-Stähle in Abhängigkeit vom C-Gehalt

Von noch komplizierterer Zusammensetzung sind die Schnelldrehstähle[2]), welche neben 0,5—1,0% C noch 5% Cr und 20% W enthalten. Auch in diesen Stählen ist die Perlitbildung durch die Zusätze unterdrückt, der C also in der Grundmasse gelöst. Charakteristisch für die Schnelldrehstähle ist, daß sie zwischen 500 und 600° noch so hart sind, daß sie für Schneidewerkzeuge, die sich stark erhitzen, verwandt werden können.

[1]) L. GUILLET, Aciers spéciaux. Paris 1905.
[2]) G. MARS, Die Spezialstähle, Stuttgart 1912.

## 6. Kupfer–Zinn

Obwohl das komplizierte Zustandsdiagramm der Cu–Sn-Legierungen (Bronze) im großen und ganzen durch die grundlegende Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE[1]) festgelegt war, so bedurften doch einzelne Punkte noch weiterer Klärung. Das am eingehendsten bearbeitete Diagramm rührt von O. BAUER und O. VOLLENBRUCK[2]) her, von dem Abb. 282 einen Teil wiedergibt.

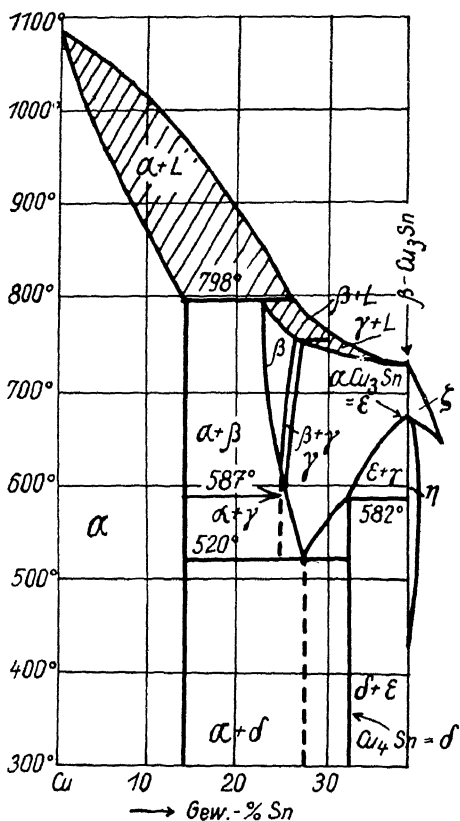



Abb. 282.
Teildiagramm Cu–Sn (Bronze)

Aus den Schmelzen mit 0—38% Sn scheiden sich 3 Mischkristallreihen: $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, aus. Die Kristallisation der $\alpha$- und $\beta$-Mischkristalle vollzieht sich nach dem typischen Diagramm 8, Abb. 195, S. 247. Die Schmelze mit 38% Sn ($Cu_3Sn$) kristallisiert bei einer bestimmten Temperatur, ihre Kristalle wandeln sich unter Wärmeentwicklung bei 670° in eine andere Form, die $\varepsilon$-Form, um. Diese Umwandlung vollzieht sich auch in den Cu-reicheren $\gamma$-Mischkristallen unter Zerfall in $Cu_3Sn$ und Cu-reichere $\gamma$-Mischkristalle. Diese Spaltung vollzieht sich bis 582°, von dieser Temperatur an scheidet sich aus den $\gamma$-Mischkristallen die Kristallart $Cu_4Sn = \delta$ aus, schließlich zerfallen bei 520° die $\gamma$-Mischkristalle in $Cu_4Sn$ und den $\alpha$-Mischkristall.

Infolge des Verschwindens der Kristallarten $\beta$ und $\gamma$ ist der Aufbau der Cu–Sn-Bronzen nach langsamer Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig einfach. Die Bronzen mit weniger

[1]) C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE, Proc. Roy. Soc. London **71** (1903), 409.
[2]) O. BAUER u. O. VOLLENBRUCK, Mitteil. d. Materialprüfungsamtes **40** (1922), 214.

als 13% Sn bestehen aus unter und in sich homogenen Kristalliten, die Bronzen mit 13—32% Sn aus dem gesättigten $\alpha$-Kristall und dem $\delta$-Kristall = $Cu_4Sn$. Die Bronzen mit 32—38% Sn bestehen aus den Kristallen $Cu_4Sn$ und $\alpha$-$Cu_3Sn$.

Schreckt man die Cu–Sn-Legierungen mit mehr als 68% Cu von Temperaturen ab, die oberhalb der letzten Umwandlungen liegen, so werden sie dadurch in ihrer Mikrostruktur verändert, und zwar entsprechend den Aussagen des Zustandsdiagramms. Die abgeschreckten Bronzen sind im allgemeinen weicher als die langsam gekühlten. Eine Stimmgabel aus abgeschreckter Bronze gibt einen tieferen Ton als eine langsam gekühlte Stimmgabel. Die Zugfestigkeit und die Dehnung beim Reißen sind bei den abgeschreckten Bronzen größer als bei den langsam gekühlten. Die große Dehnbarkeit des Kupfers verringert sich schon nach kleinen Sn-Zusätzen, so daß die Duktilität der Bronzen eine schlechte ist. Dafür treten aber Färbungen auf, die an die des Goldes erinnern, wodurch den Bronzen ihr Hauptabsatz gesichert ist.

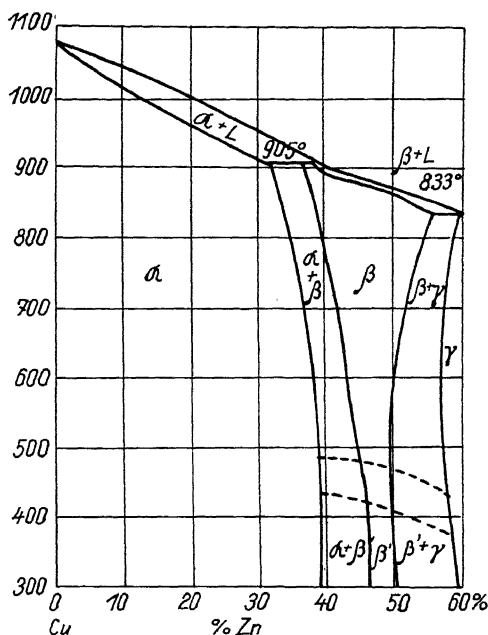



Abb. 283.
Teildiagramm Cu–Zn (Messing)

## 7. Kupfer–Zink

Das Zustandsdiagramm dieser Legierungen ist von ROBERTS-AUSTEN[1]), SHEPHERD[2]) und TAFEL[3]) ausgearbeitet. Abb. 283 gibt einen Teil des Diagramms, von 0—60% Zn, nach O. BAUER und M. HANSEN[4]) wieder. Aus diesen Schmelzen scheiden sich $\alpha$,- $\beta$-

[1]) W. C. ROBERTS-AUSTEN, Proc. Inst. Mech. engin. (1897), 31.

[2]) E. S. SHEPHERD, Journ. phys. Chem. 8 (1904), 421.

[3]) V. TAFEL, Metallurgie 5 (1908), 349.

[4]) O. BAUER u. M. HANSEN, Z. Metallk. 19 (1927), 434.

und $\gamma$-Mischkristalle aus. Die Grenzkurve der $\alpha$-Mischkristalle zeigt einen abnormen Temperatureinfluß, die Aufnahmefähigkeit des Cu für Zn nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Bei der Abkühlung der $\beta$-Mischkristalle tritt zwischen 400 und 500° eine Wärmeentwicklung ein, die sich über ein Temperaturintervall erstreckt, hierbei tritt eine Umkristallisation nicht ein, und auch das Volumen und der elektrische Widerstand ändern sich kontinuierlich. Entsprechend dieser Art der Umwandlung können auf den Gleichgewichtskurven der $\beta$-Mischkristalle mit den gesättigten $\alpha$- und $\gamma$-Kristallen nicht diskontinuierliche Löslichkeitsänderungen auftreten, welche die Phasenlehre für Umwandlungen unter Umkristallisation fordert, sondern diese Kurven müssen im Umwandlungsintervall kontinuierlich verlaufen.

Das gelbe Messing mit 70% Cu besteht aus den $\alpha$-Mischkristallen. Die $\beta$-Mischkristalle unterscheiden sich von ihnen durch ihre rote Farbe. Die Legierungen mit mehr als 60% Zn sind grauweiß.

## 8. Kupfer–Nickel

Cu und Ni sind sowohl im flüssigen als auch im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar.[1]) Das Zustandsdiagramm gibt Abb. 284 wieder. Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit finden sich in den Legierungen zwei Arten von Kristalliten verschiedener Zusammensetzung: die anfänglich gebildeten nickelreichen, umgeben von einer kupferreicheren Grundmasse. Häufig ist zu erkennen, daß der Nickelgehalt an der Grenze beider Kristallarten sich allmählich ändert. Bei langsamerer Abkühlung verwischen sich diese Konzentrationsunterschiede, und nach längerem Erhitzen auf eine Temperatur nicht weit unterhalb der Kurve des Endes der Kristallisation verschwinden sie vollständig.

Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit des Ni wird durch Cu erniedrigt. Infolgedessen sind bei 20° die Legierungen von 0 bis etwa 55% Ni nicht magnetisierbar, während die Ni-reicheren Legierungen noch magnetisierbar sind.

Das Gitter des $\beta$- und $\alpha$-Ni ist das kubisch-flächenzentrierte, und im Temperaturintervall des Verlustes des Ferromagnetismus ändert sich das Volumen, wie bei dem des $\alpha$-Fe, nur sehr wenig. Daher vollzieht sich auch die $\alpha$-$\beta$-Umwandlung des Ni und seiner Mischkristalle ohne Umkristallisation. Auf die Lage der betreffenden

---

[1]) W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 25.

Umwandlungsintervalle weisen die beiden gestrichelten Kurven der Abb. 284 hin.

Diese Umwandlung macht sich auch dadurch geltend, daß für die Isothermen des elektrischen Leitvermögens und der Thermokraft in den beiden Mischkristallreihen, der ferromagnetischen und der nichtferromagnetischen, verschiedene Gesetze gelten, bei etwa 50% Ni schneiden sich die beiden Isothermen.[1])

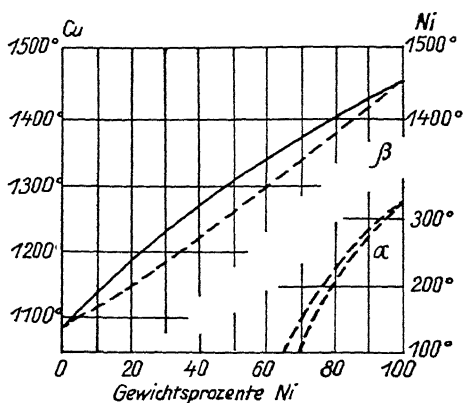



Abb. 284.
Diagramm Cu–Ni

## 9. Kupfer–Silber

Die beiden Metalle sind im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar, im Kristallzustande nimmt aber bei 779° Ag nur bis zu 9% Cu und Cu nur bis zu 7% Ag auf (Abb. 285). Eine Silber–Kupferverbindung scheidet sich nicht aus. Das feinkörnige Eutektikum enthält 28% Cu. Bei gewöhnlicher Abkühlung findet sich in der Legierung mit 1% Ag noch etwas Eutektikum und in der Legierung mit 3% Cu ebenfalls. Nach längerem Erhitzen verschwindet das Eutektikum. Die gegenseitige Löslichkeit von Cu und Ag ist bei 779° erheblich größer, bei 20° kleiner, als man früher annahm.[2])

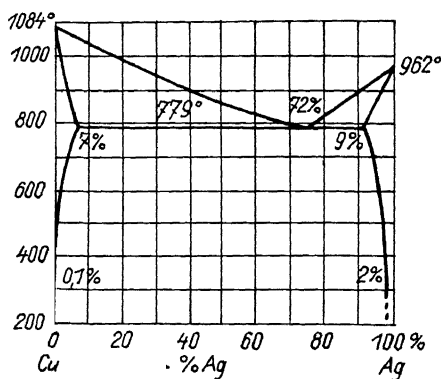



Abb. 285.
Diagramm Cu–Ag

## 10. Kupfer–Gold[3])

Cu und Au bilden nach der Kristallisation ihrer Schmelzen eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Kurve des Beginns der Kri-

[1]) K. Feussner u. S. Lindeck, Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt 2 (1895); W. Haken, Ann. Phys. 32 (1910), 191 u. Taf. 11.

[2]) M. Hansen, Z. Metallk. 21 (1929), 181.

[3]) N. Kurnakow, Journ. Inst. Met. 15 (1916), 305; G. Grube u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 41.

stallisation hat ein deutlich ausgesprochenes Minimum (Abb. 286). Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit sind die Kristallite der erstarrten Legierungen durchaus nicht homogen. In den Legierungen von 0—82% Au ist der Kern der Kristallite kupferreicher als die Randschichten; in den Legierungen mit 82—100% Au ist diese ungleichmäßige Verteilung die umgekehrte. Durch Erhitzen der Legierungen können die Schichtkristalle homogenisiert werden.

Beim Abkühlen der homogenen Mischkristalle vollzieht sich in den Legierungen um 50% Au eine Umwandlung, bei der eine Umkristallisation nicht eintritt. Auf den Abkühlungskurven treten

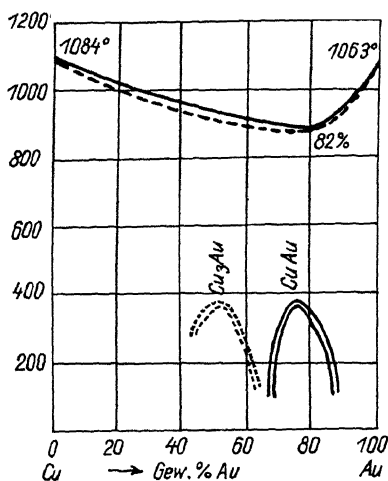



Abb. 286.
Diagramm Cu–Au

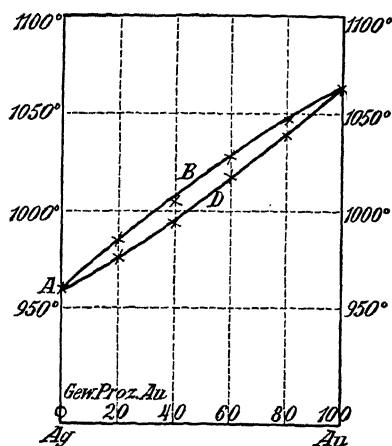



Abb. 287.
Diagramm Ag–Au

Verzögerungen auf, deren Intervalle zwischen den beiden gestrichelten Kurven liegen. In den Legierungen um 78% Au tritt bei der Abkühlung eine Umkristallisation ein, worauf die beiden voll ausgezogenen Kurven weisen.

Sowohl die Längenänderung als auch der elektrische Widerstand ändern sich linear mit der Temperatur bis etwa 200°, dann aber beschleunigt, bis die obere der beiden Umwandlungskurven überschritten wird, um sich dann wieder linear zu ändern.

Im Röntgenspektrum des Mischkristalls $Cu_3Au$ treten bei 20° Überstrukturlinien auf, welche auf die normale Verteilung beider Atomarten deuten, über 400° sind diese Linien nicht mehr nachzuweisen.[1]) Die Änderung der Gruppierung beider Atomarten

[1]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Phys. 78 (1925), 439; 82 (1927), 449.

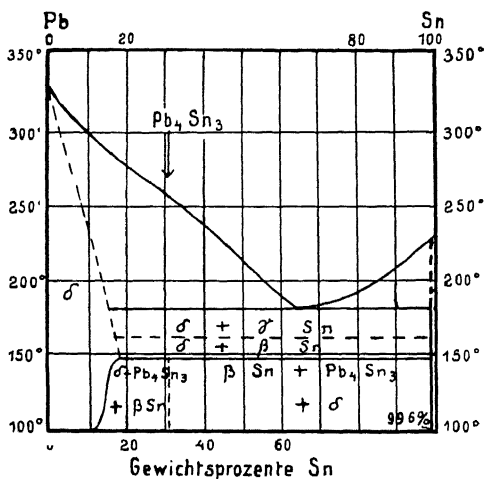
ist wohl ein hinreichender Grund für die in homogener Phase unter kontinuierlicher Änderung der Eigenschaften sich vollziehende Umwandlung.

## 11. Gold–Silber

Auch Gold und Silber sind im flüssigen und im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation gibt das Zustandsdiagramm Abb. 287 wieder.[1]) Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit bestehen die Legierungen aus Schichtkristallen, deren Goldgehalt von innen nach außen etwas abnimmt, doch ist der Unterschied hier viel kleiner als bei den Cu–Ni- und Au–Cu-Legierungen.

## 12. Blei–Zinn

Abb. 288.
Diagramm Pb–Sn

Kühlt man kleinere Mengen von flüssigen Pb-Sn-Legierungen in gewöhnlicher Weise ab, so kristallisiert aus den flüssigen Mischungen von 0—65% Sn zuerst ein Sn-armes Pb (mit etwa 2—4% Sn) und aus den flüssigen Mischungen von 65—100% Sn ein sehr Pb-armes Sn (mit weniger als 0,4% Pb). Wenn dann durch die Pb- bzw. Sn-Abscheidung der flüssige Rest die eutektische Konzentration 65% Sn angenommen hat, so kristallisiert er eutektisch in kleinen Kristalliten von Sn-armem Pb und sehr Pb-armem Sn. Bei 160° wandelt sich dann die aus den Schmelzen gebildete $\gamma$-Form des Sn unter geringer Volumenänderung in die $\beta$-Form um. Diese Umwandlung macht sich bei größeren Mengen der Legierungen durch ein eigentümliches Geräusch bemerkbar. Infolge derselben wird jedenfalls das Gefüge der Legierungen, die als Weichlot so häufig Anwendung finden, gelockert. Will man bei möglichst tiefer Temperatur löten,

[1]) E. Jänecke, Metallurgie 8 (1911), 599; U. Raydt, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 58.

um die zu verbindenden Stücke nicht zu hoch zu erhitzen, so empfiehlt sich die Anwendung der eutektischen Legierung, die bei 181° schmilzt. Wenn es hierauf, wie in der Regel, nicht ankommt, so können auch die billigeren, Pb-reicheren Legierungen verwandt werden, in denen die Lockerung durch die Umwandlung des Sn entsprechend dem geringeren Sn-Gehalt abnimmt.

Bei sehr langsamer Abkühlung[1]) nehmen die Pb-Kristalle erheblich mehr Sn auf als bei schneller Abkühlung, und außerdem bildet sich aus dem Mischkristall mit 18% Sn und dem mit 99,6% Sn langsam eine Verbindung, welcher vielleicht die Formel $Pb_4Sn_3$ zukommt (Abb. 288).

## 13. Magnesium–Aluminium

Die aluminiumreicheren Legierungen bilden mit Zn-Zusätzen die als „Magnalium" bezeichneten Legierungen. Die magnesiumreichen Legierungen werden als Leichtmetall von bemerkenswerter Festigkeit benutzt.

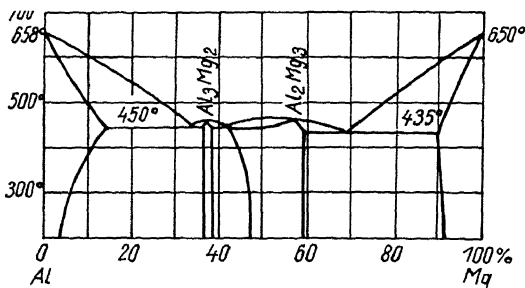



Abb. 289.
Diagramm Al–Mg

Es entstehen vier Mischkristallreihen (Abbild. 289). Den beiden flachen Maxima entsprechen die Zusammensetzungen $Al_3Mg_2$ und $Al_2Mg_3$, welche in den Mischkristallreihen von 36—38% Mg und von 48—60% Mg liegen.[2])

## 14. Zinn–Antimon

Das Zustandsdiagramm der Sn–Sb-Legierungen ist mehrfach untersucht worden. Im folgenden wird nur das von R. S. Williams[3]) berücksichtigt werden, da es eine hinreichende Übereinstimmung zwischen den thermischen Erscheinungen und der Struktur der Legierungen ergeben hat. Das Zustandsdiagramm Abb. 290 bringt zum Ausdruck, daß Sb und Sn sich im flüssigen Zustande in allen

---

[1]) W. Rosenhain u. P. A. Tucker, Proc. Roy. Soc. London A. **81** (1908), 331.

[2]) D. Hanson u. M. L. V. Gayler, Journ. Inst. of Met. **24** II (1920), 201; E. Dix u. F. Keller, Z. Metallk. **21** (1929), 205.

[3]) R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 14.

Verhältnissen mischen und miteinander drei Reihen von Mischkristallen bilden. Die Grenzen dieser Reihen sind 0 und 8, 49,8 und 52,8 und 90 und 100 Gew.-% Sb. Die Mischkristalle von 49,8 bis

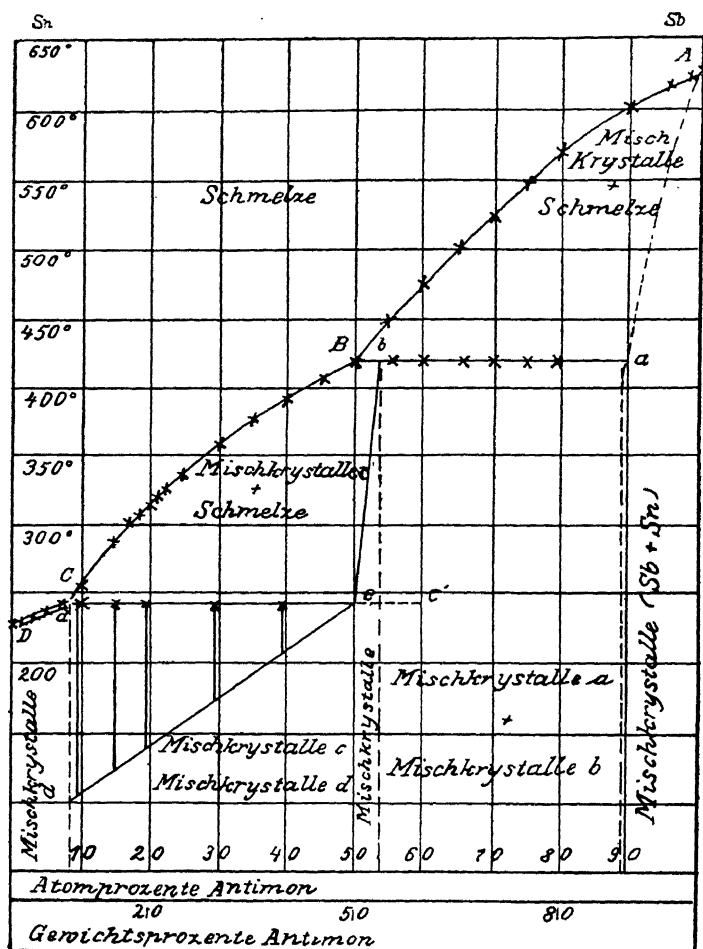



Abb. 290.
Diagramm Sn–Sb

52,8% Sb sind als Mischkristalle der Verbindung SnSb mit überschüssigem Sb aufzufassen. Sie kristallisieren in gut ausgebildeten Würfeln.

Die Sb-reichen Mischkristalle reagieren bei 420° mit der Schmelze *B* unter Bildung des gesättigten Mischkristalls *b*. Hierbei

tritt aber allseitige Umhüllung der Nadeln der Sb-reichen Mischkristalle *a* durch Schichten des Mischkristalls *b* ein. Infolgedessen wird bei 420° die Reaktion nicht vollständig, und ein Rest kristallisiert noch bei 243°. Erhitzt man aber die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen *b* und *a* liegt, 16 Stunden auf 360°, so diffundiert das Sn der Schmelzreste durch die Schichten der umhüllenden *b*-Kristalle in die Sb-reichen Mischkristalle, und die Reaktion wird vollständig. Die Legierungen bestehen dann aus den beiden Kristallarten *b* und *a*, und bei 243° findet in denselben keine Wärmeentwicklung mehr statt. Die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen *B* und *b* liegt, enthalten nach normaler Abkühlung ihrer Schmelzen wenig *a* und wenig des Gemenges der Kristallarten *d* und *c*. Durch längere Erwärmung auf 300° werden sie vollständig homogen.

Die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen die Punkte *c* und *d* fällt, bestehen aus zwei Kristallarten, der Verbindung SnSb (*c*) und dem Sn-reichen Mischkristall *d*, die Sn-reichsten mit weniger als 8% Sb aus homogenen Kristalliten.

Schmilzt man Sn und Sb im engen Glasrohr in der Weise zusammen, daß man zuerst das dichte Sn und dann das weniger dichte Sb einführt, so gelingt es zuweilen, ein ziemlich gleichförmiges Konzentrationsgefälle vom Sb zum Sn herzustellen. Auf einem Schliff parallel der Achse des erhaltenen Zylinders überblickt man dann die ganze Reihe der nach dem Diagramm von Williams möglichen Strukturen vom Sb bis zum Sn. Diese von Le Chatelier herrührende Methode hätte für die Ausarbeitung von Schnittdiagrammen der Dreistoffsysteme erhebliche Bedeutung, wenn es mit einiger Sicherheit gelingen würde, genügend gleichförmige Konzentrationsgefälle in den Schmelzen herzustellen.

Die Legierung mit 8—9% Sb, das Britanniametall, ist erheblich härter als Sn, aber noch formbar. Die Legierung mit 20% Sb, welche in der weicheren Grundmasse des Sn-reichen Mischkristalls *d* die harten Würfel der Verbindung SnSb enthält, wird zu möglichst reibungsfreien Achsenlagern verwandt. Auch die Sb–Pb-Legierungen, in denen ebenfalls harte Sb-Kristallite in ein weiches Polster von Pb, oder richtiger von Eutektikum Pb–Sb, eingelagert sind, dienen zu diesem Zweck. Auch Ba–Pb-Legierungen mit 2—4% Ba werden als Lagermetall verwandt.

# H. Die Vergütung (Ausscheidungshärtung)

## 1. Verbesserung der Festigkeit durch geringe Zusätze von Fremdmetallen, denen eine bestimmte Wärmebehandlung folgt

Wegen seiner geringen Festigkeit kam das Al als Konstruktionsmaterial nicht in Frage, da machte vor 20 Jahren WILM die überraschende Entdeckung, daß Al mit Zusätzen von Cu und Mg, wenn es von 500—600° abgeschreckt wird, schon bei 20° an Festigkeit mit der Zeit langsam, schneller bei erhöhter Temperatur zunimmt. Dadurch wurde es möglich, die Werkstücke aus dem langsam abgekühlten, ungehärteten Metall zuerst herzustellen und sie dann zu vergüten und dadurch folgende Festigkeitseigenschaften zu erzielen: eine Streckgrenze von 40 kg/mm², eine Bruchfestigkeit von 50 kg/cm², bei einer überraschend großen Dehnung von 20—25%, und eine Brinellhärte von 120—140 kg/mm².

Die Gründe dieser Festigkeitserhöhung wurden anfangs nicht erkannt. Es lag nahe, die erzielte Vergütung auf Vorgänge wie beim Härten der Kohlenstoffstähle zurückzuführen. Auf diesem Wege suchte man nach einem Umwandlungspunkt des Al. Wenn durch Zusätze zum Al die Umwandlungsgeschwindigkeit der oberhalb des Umwandlungspunktes beständigen Form verringert wird, so wäre die Erhöhung der Festigkeit durch Abschrecken auf die Herstellung jener hypothetischen Form bei 20° zurückzuführen, allerdings nicht die Härtung beim Anlassen.

Erst später wurde erkannt, daß die Grundbedingung der Vergütung die Herstellung übersättigter Mischkristalle ist, und daß die Anlaßwirkung unter Abnahme der Festigkeit einer Aufhebung der Übersättigung zuzuschreiben ist. Danach müßten Vergütungserscheinungen immer beobachtet werden, wenn die Löslichkeit des Zusatzmetalls im Grundmetall mit steigender Temperatur anwächst. Man war aber früher der Ansicht, daß die Konzentration eines gesättigten Mischkristalls sich mit der Temperatur nur wenig ändert, und daß die Konzentration des Fremdmetalls im gesättigten Mischkristall bei der eutektischen Temperatur nur sehr gering ist. Die thermische Analyse ergab in diesen Fällen zu geringe Konzentrationen am Zusatzmetall, weil während der Abkühlung der Schmelze die Diffusion des Zusatzmetalls in die zuerst sich ausscheidenden Kristalle des Grundmetalls nicht schnell genug vor sich geht. Erst als man

die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur durch längeres Erhitzen auf bestimmte Temperaturen, darauffolgendes Abschrecken und mikroskopische Feststellung einer oder zweier Kristallarten bestimmte, wurde erkannt, daß die Konzentration gesättigter Mischkristalle mit der Temperatur sich in derselben Weise ändert, wie die einer verdünnten gesättigten Salzlösung.

In Abb. 291 gibt die Kurve *a b* den Gehalt des Zusatzmetalls *B* im Grundmetall *A* in Abhängigkeit von der Temperatur, derselbe wächst besonders in der Nähe der eutektischen Temperatur schnell an. Die Mischkristalle des Grundmetalls *A* können mit einer Verbindung $A_m B_n$ oder mit einem Mischkristall des *B*-Metalls im Gleichgewicht sein. Bei 20° besteht eine Legierung mit der Zusammensetzung des Punktes *d* aus dem *A*-reichen Mischkristall *a* und der Verbindung $A_m B_n$ oder einem *B*-reichen Mischkristall. Bei langsamer Temperaturerhöhung nimmt der *B*-Gehalt im *A*-reichen Mischkristall auf der Kurve *a b* zu, bis bei der Temperatur des Punktes *f* alles *B* vom Grundmetall gelöst ist. Schreckt man jetzt ab, so erhält man übersättigte Mischkristalle. Jene Löslichkeitskurven, *a b*, lassen sich durch die Gleichungen der Form $\log x = a - \frac{b}{T}$ wiedergeben, wo $x$ die Konzentration des *B*-Metalls im *A*-Metall bezeichnet, *a* eine Konstante und *b* proportional der Lösungswärme ist (S. 250).

Abb. 291. Löslichkeitskurve einer vergütbaren Legierung

Aus dem übersättigten Mischkristall kann die Ausscheidung von *B* bei zu tiefen Temperaturen nicht erfolgen, ist die Temperatur hinreichend hoch, so erfolgt die Ausscheidung von *B* entweder in Form der Kristalle einer Verbindung $A_m B_n$ oder in Form eines *B*-reichen Mischkristalls. Diese Ausscheidungen sollen das Anwachsen der Festigkeiten herbeiführen. Wird bei wachsendem Zug oder Druck in einem metallischen Werkstück die Streckgrenze, die obere Elastizitätsgrenze, erreicht, so beginnt seine plastische Verformung, indem Teile seiner Kristallite sich gegeneinander verschieben. Diese Verschiebungen durch Gleiten der Kristallitenteile vollziehen sich nur auf kristallographisch bestimmten Ebenen und auf diesen in der Regel nur in bestimmten Richtungen.

Wenn die Ausscheidungen aus den übersättigten Mischkristallen in Form dünner Nadeln senkrecht zu den Gleitebenen sich bilden,

so würden diese gewissermaßen vernagelt, blockiert, und die Streckgrenze dadurch zu höheren Druck- oder Zugkräften verschoben.

Diese Deutung der Verfestigung wurde noch erweitert, um folgende Erfahrung verständlich zu machen. Mit wachsender Anlaßtemperatur geht von einer gewissen Temperatur an die Festigkeitssteigerung zurück. Hierbei wachsen die Ausscheidungen und werden mikroskopisch sichtbar. Sehr feine Ausscheidungen in großer Zahl scheinen also die Festigkeit stark zu erhöhen, gröbere in geringerer Zahl beeinflussen sie wenig.

Diese von MERICA[1]) herrührende Deutung ist jedenfalls bezüglich der Grundbedingung der Vergütung, der Erzeugung übersättigter Mischkristalle, zutreffend, auf die anderen Annahmen wird noch einzugehen sein, nachdem die Vergütungserscheinungen eingehender beschrieben sind.

## 2. Aluminium

Von W. FRAENKEL[2]) sind die Vergütungserscheinungen beim Al (99,98% Al) nach Zusatz von Cu eingehend untersucht worden. Abb. 292 gibt das Anwachsen der Härte des von 530° abgeschreckten Al mit wachsendem Cu-Gehalt wieder. Diese Erhöhung der Härte

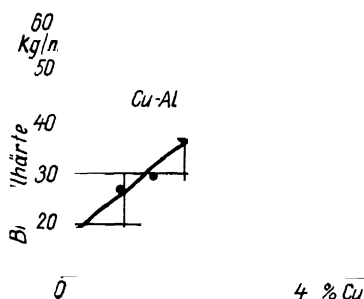



Abb. 292.
Härte von Legierungen reinsten Aluminiums mit steigendem Cu-Gehalt. Abgeschreckt von 530°

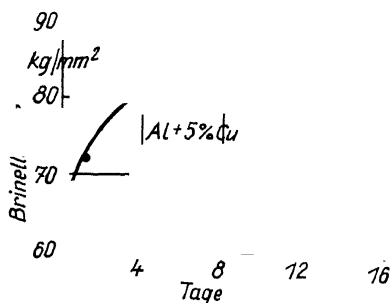



Abb. 293.
Härteänderung mit der Zeit; Cu–Al-Legierung

tritt bei den ersten Zusätzen von Fremdmetallen, wenn sich Mischkristalle bilden, allgemein ein. Das abgeschreckte, 5% Cu enthaltende Al, wird schon bei 20° mit der Zeit zuerst schneller, dann langsamer härter (Abb. 293). Während des Härterwerdens ändert sich das

[1]) P. D. MERICA, Scient. Papers Bur. Standards **15** (1919), 105.
[2]) W. FRAENKEL, Z. Metallk. **22** (1930), 85.

elektrische Leitvermögen nicht merklich, und Ausscheidungen in den Al-Kristalliten sind auch mit den besten mikroskopischen Hilfsmitteln nicht zu erkennen. Auch die röntgenometrische Untersuchung läßt eine Änderung des Gitterparameters oder neue Linien, herrührend von den Kriställchen der Ausscheidung, nicht erkennen. In Wirklichkeit tritt aber während der Härtesteigerung bei 20° eine geringe Kontraktion[1]) um $5 \cdot 10^{-5}$ der Länge ein, die mit dem Differentialdilatometer von CHEVENARD sicher nachzuweisen ist.

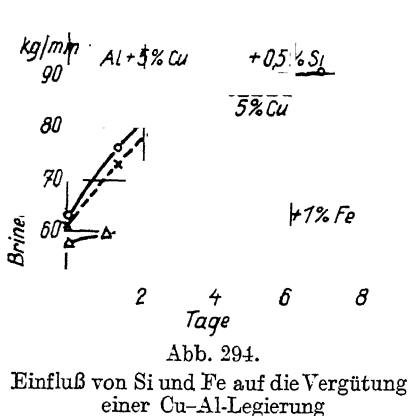



Abb. 294.
Einfluß von Si und Fe auf die Vergütung einer Cu–Al-Legierung

Fügt man außer dem Cu noch Si oder Fe zum reinen Al, so wirkt der Si-Gehalt nur wenig erhöhend auf die Abschreckhärte, hemmt aber die Härtesteigerung mit der Zeit nicht, während der Zusatz von Fe sie stark hemmt (Abb. 294).

## 3. Der Einfluß der Anlaßtemperatur auf die Härte

Al mit einem Cu-Zusatz wird nach dem Abschrecken schon bei 20° langsam härter. Erwärmt man die abgeschreckte Legierung, so wird die Nachhärtung erheblich beschleunigt. Überschreitet die Anlaßtemperatur 250°, so folgt der Härtesteigerung schon nach einigen Minuten eine Abnahme der Härte, bei 350° verschwindet das anfängliche Anwachsen der Härte, und es findet nur eine schwache Härteabnahme statt, die auf das Anwachsen der Ausscheidungen zu mikroskopisch sichtbaren Gebilden zurückgeführt wird. Ferner wächst bei der Wärmevergütung das elektrische Leitvermögen, und die Dichte nimmt ab. Einen Überblick der Dichteänderungen mit der Anlaßtemperatur gibt Abb. 295. Die Legierungen mit 2—6% Cu waren 10 Tage bei 20° gealtert, dann je 6 Stunden lang auf die Temperaturen der Abb. 258 erhitzt und abgeschreckt.[2]) Darauf wurde pyknometrisch ihre Dichte bestimmt. Die Dichte ändert sich bei der Temperatursteigerung bis etwa 150° wenig, dann fängt sie an zu sinken, zwischen 250—300° erreicht sie ein Minimum infolge der Ausscheidung von $CuAl_2$, welches sich dann bei weiterer Temperatursteigerung unter Dichtezunahme wieder auflöst.[2]) Während

[1]) A. PORTEVIN u. P. CHEVENARD, Rev. Métallurgie 27 (1930), 412.
[2]) S. KOKUBA u. K. HONDA, Scienc. Rep. Tôhoku Univ. 19 (1930), 365.

des Anwachsens der Festigkeit ändert sich also die Dichte der abgeschreckten Legierung nicht, während sie bei der Ausscheidung zwischen 150—250° deutlich abnimmt. Hierauf wird noch zurückzukommen sein.

## 4. Andere vergütbare Al-Legierungen

Die dem Cu-haltigen Al eigentümlichen Eigenschaftsänderungen finden sich auch bei anderen Zusätzen zum Al wieder, bei denen ebenfalls die Möglichkeit der Herstellung übersättigter Mischkristalle durch Abschrecken besteht. Diese Zusätze sind: Si, Zn, Mg und Li. Auch bei den polynären Legierungen findet sich Analoges: Duralumin (Al mit Zusätzen von Cu und Mg); im technischen Al (enthält Fe und Si); Konstruktal (Si- und Zn-haltig, dem eine Menge Mg zugesetzt ist, die gerade zur Bildung der Verbindungen $Mg_2Zn$ und $MgZn_2$ hinreicht); Scleron (in dem das Mg durch Li ersetzt ist).

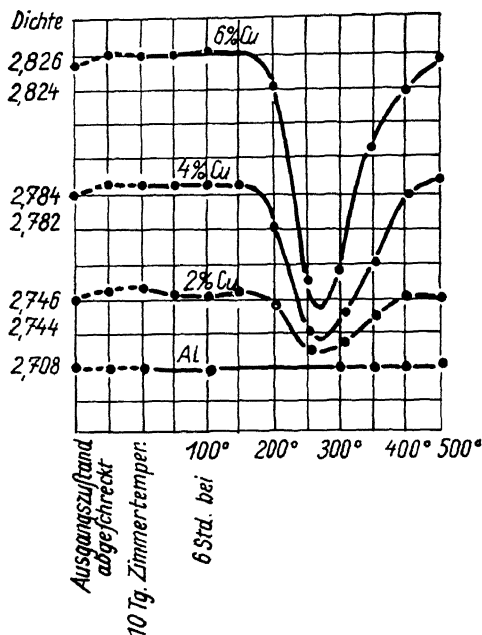



Abb. 295.
Dichte von Al-Cu-Legg. in Abhängigkeit von der Vergütungstemperatur

## 5. Kupfer–Beryllium

Die Löslichkeit des Be im Cu wächst mit der Temperatur, dementsprechend sind auch hier Vergütungserscheinungen zu erwarten, die sich nach G. Masing[1]) als überraschend groß herausstellten.

| | Streckgrenze kg/mm² | | | Zugfestigkeit kg/mm² | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu mit | abgeschreckt | vergütet | enthärtet | abgeschreckt | vergütet | enthärtet |
| 2% Be | 11,0 | 74,0 | 22,3 | 51,3 | 87,2 | 55,5 |
| 2,5 | 15,7 | 128,0 | 31,1 | 48,9 | 135,0 | 66,3 |
| 3,0 | 20,0 | 133,8 | 32,0 | 55,6 | 150,3 | 67,8 |

[1] G. Masing, Z. Metallk. 22 (1930), 92; Wiss. Veröff. Siemenskonzern 8 (1929), 187.

## 6. Kohlenstoff–Eisen[1])

Die Löslichkeit des Zementits ($Fe_3C$) im Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur gibt die Kurve $a\,b$ wieder (Abb. 296). Bei 720° ($A_1$) lösen sich 0,04% C im Fe, bei 20° nur 0,006% C. Schreckt man also einen Stahl mit mehr als 0,006% C von 700° ab, so enthält er übersättigte $\alpha$-Fe-Kristallite. Im Laufe von 14 Tagen wachsen bei 20° die Härte, Streckgrenze und Zugfestigkeit, während die Dehnung und Einschnürung abnehmen.

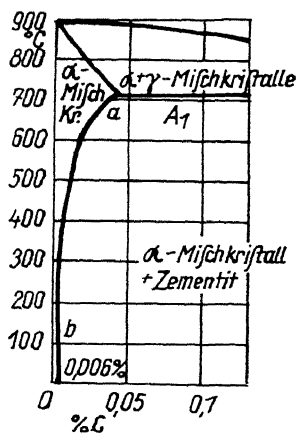



Abb. 296.
Löslichkeit des Kohlenstoffes im $\alpha$-Eisen

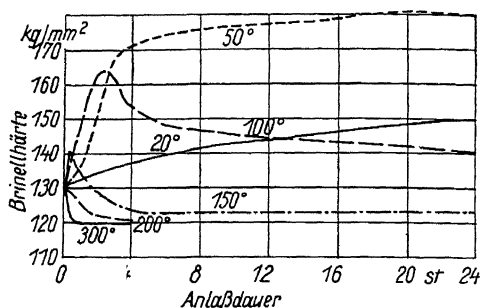



Abb. 297.
Zeitliche Änderung der Härte eines von abgeschreckten Stahles mit 0,07% C bei verschiedenen Anlaßtemperaturen

Abb. 297 gibt die Abhängigkeit der Brinellhärte eines Stahles mit 0,07% C von der Anlaßdauer bei verschiedenen Temperaturen wieder. Bei 20° wächst die Härte langsam mit der Zeit, bei 50° schneller, bei 100° erreicht sie ein Maximum nach 4 Stunden, bei 150° schon nach einigen Minuten, und bei 200 und 300° tritt sogar eine geringe Abnahme der Härte gleich anfangs ein. Die Änderung der Härte mit der Anlaßdauer bei 100° weist auf zwei Vorgänge hin, einen die Härte erhöhenden und einen sie erniedrigenden. Man darf vermuten, daß der erste Vorgang in der Sammlung von C-Atomen auf bestimmten Gittergeraden besteht, dem der zweite, die wirkliche Ausscheidung von Zementitnädelchen, folgt.

Eine andere Gruppe von Eigenschaften, das elektrische Leitvermögen, die magnetische Koerzitivkraft und die Lösungsgeschwindigkeit in verdünnter Schwefelsäure, ändern sich im Gegensatz zu

[1]) G. Masing, Wiss. Veröff. Siemenskonzern 6 (1927), 202; Arch. Eisenhüttenw. 2 (1928), 185; W. Köster, Arch. Eisenhüttenw. 2 (1928), 194 u. 503; Z. Metallk. 22 (1930), 289.

den elastischen Eigenschaften erst nach dem Anlassen auf höhere Temperaturen. Das elektrische Leitvermögen nimmt nach einstündiger Anlaßdauer erst von 250° an zu, die Koerzitivkraft erst zwischen 160 und 250°, und die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt erst nach dem Anlassen über 300—400° ab. Nimmt man an, daß die Ausscheidung des Zementits erst über 250° beginnt — bei dieser Temperatur können auch die ersten undeutlichen Zementitausscheidungen erkannt werden — so folgt, daß die elastischen Eigenschaften durch das Sichsammeln der zuvor im abgeschreckten, übersättigten Mischkristall regellos verteilten C-Atome erhöht werden, während die Eigenschaften der zweiten Gruppe sich nicht ändern.

## 7. Stickstoff–Eisen[1])

Bei 20° löst das Fe 0,001%, bei 400° 0,02% und bei 580° 0,4% Stickstoff. Bei langsamer Abkühlung eines mit $NH_3$ nitrierten Fe scheiden sich Nadeln von Eisennitrid aus, die nach dem Abschrecken nicht auftreten. Durch Abschrecken wächst die Härte von 100 auf 180 Brinelleinheiten und in 3 Wochen bei 20° auf 270. Die vergüteten Legierungen sind sehr spröde.

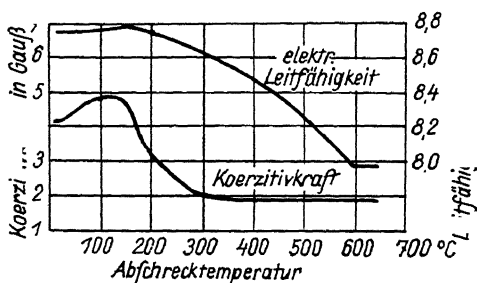



Abb. 298.
Einfluß des Abschreckens auf die Koerzitivkraft und Leitfähigkeit nitrierten Elektrolyteisens

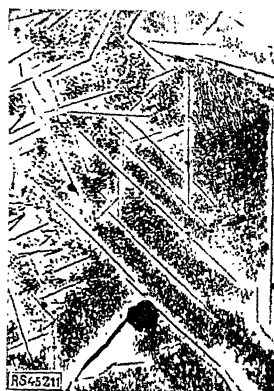



Abb. 299.
Gefüge einer langsam erkalteten Stickstoff–Eisenlegierung. 145× vergr.

Die elektrische Leitfähigkeit und die Koerzitivkraft nehmen mit wachsendem Stickstoffgehalt ab und daher auch mit wachsenden Abschrecktemperaturen, wie aus Abb. 298 hervorgeht. In einem nitrierten Eisen sind nach dem Abschrecken nur die langen Nadeln des Eisennitrids zu erkennen, nach dem Anlassen auf 290° treten

[1]) W. KÖSTER, Arch. Eisenhüttenwesen **3** (1930), 553 u. 637.

zwischen den langen Nadeln sehr fein verteilte Ausscheidungen des Eisennitrides auf (Abb. 299). Die Ausscheidungen lösen sich im Temperaturbereich des Abfalls der Koerzitivkraft (Abb. 298).

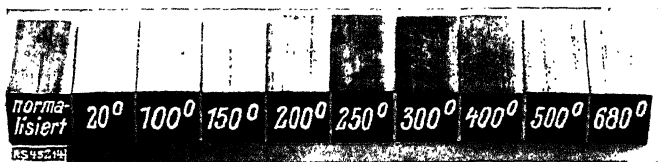



Abb. 300.
Abhängigkeit des Angriffs des kupferhaltigen Ätzmittels nach FRY auf einen von 680° abgeschreckten $N_2$-haltigen Stahl von der Anlaßtemperatur

Eine Aufklärung über die Wirkung des FRY'schen Ätzmittels zum Nachweis der Kraftwirkungsfiguren im verformten Eisen rührt ebenfalls von W. KÖSTER her. Das FRY'sche Ätzmittel, eine verdünnte salzsaure Lösung von $CuCl_2$, schwärzt durch Ausscheidung von feinverteiltem Cu die Stellen eines Eisenstückes, in denen Gleitungen von Kristallitenteilen gegeneinander stattgefunden haben, während die nicht deformierten Teile blank bleiben. Merkwürdigerweise tritt dieser Unterschied erst nach dem Erhitzen des verformten Werkstückes auf 250—400° ein. Die Schwärzung findet sich nur bei stickstoffhaltigen Stählen, bei denen auch die Koerzitivkraft nach dem Abschrecken mit der Zeit zunimmt. Daß der Stickstoffgehalt und das Erhitzen vor dem Ätzen die Wirkung des Ätzmittels bedingen, ist aus Abb. 300 zu ersehen. Das Maximum der Schwärzung durch das Ätzmittel liegt bei 300°. Die Ausscheidung des Nitrides wird durch Kaltverformung beschleunigt, was folgender Versuch beweist. Proben eines Stahls mit

Anlaßdauer in Tagen bei 100° C

Abb. 301.
Kraftwirkungsfiguren eines Thomasstahles mit 0,02 % N nach vorherigem Anlassen des Stahles bis zu 8 Tagen auf 100° C

Abb. 302.
Durch Nitridausscheidungen sichtbar gemachte Gleitlinien. Bei 100° pünktchenförmige, bei 250° nadelförmige Ausscheidungen

$0{,}02\,\%\ N_2$ wurden verschiedene Zeiten lang (1—8 Tage) auf 100° erhitzt, nach 8 Tagen ist die Nitridausscheidung fast vollständig geworden. Nach dem Erhitzen wurden in die Stahlplättchen Nummern geschlagen, und darauf wurden sie nochmals auf 100° gebracht. Je weniger Nitrid sich in der Reihe der Plättchen beim ersten Erhitzen ausgeschieden hatte, desto stärker ist die Schwärzung nach dem Ätzen um die eingeschlagene Zahl 1 (Abb. 301). Die Ausscheidung des Nitrides tritt gerade an den bei der Kaltverformung am stärksten beanspruchten Stellen, den Gleitlinien, auf. Auf dem Schliff des kaltverformten Stückes sind die Gleitlinien natürlich nicht sichtbar, nach dem Ätzen treten sie durch die punktförmigen Schwärzungen auf parallelen Geraden hervor, nach einer Anlaßdauer von 6 Stunden bei 100° (Abb. 302).

Die Koerzitivkraft nimmt bei einem abgeschreckten Stahl mit 0,2% Stickstoff beim Anlassen auf 100—200° zuerst im Laufe von 2—0,2 Stunden zu, dann aber langsam ab, über 300° ist eine Änderung derselben nicht mehr nachweisbar. Die erste Zunahme könnte der Sammlung der Nitridmoleküle auf Gittergeraden zugeschrieben werden, die Abnahme der Ausscheidung und ihrer Vergröberung, die über 300° sich schnell vollzieht.

## 8. Ausscheidung aus doppelt übersättigten Mischkristallen

Die Ausscheidung des im Fe gelösten Cu findet zwischen 400 und 550° statt, denn die Härtesteigerung eines an Cu übersättigten Stahles beim Anlassen tritt erst in diesem Temperaturbereich ein, während die aus an Kohlenstoff übersättigtem Stahl schon zwischen 0—100° vor sich geht. W. Köster konnte zeigen, daß die Ausscheidungen des Kohlenstoffes und Kupfers aus einem an beiden übersättigten Stahl mit 0,05% C und 2% Cu unabhängig voneinander vor sich gehen. Abb. 303 gibt die Brinellhärte in Abhängigkeit von der

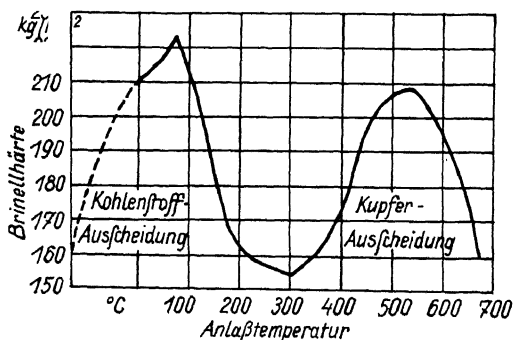



Abb. 303.
Änderung der Härte eines an Kohlenstoff und Kupfer übersättigten Stahles beim Anlassen

Anlaßtemperatur wieder; die Härte erreicht entsprechend der Sammlung der C-Atome das erste Maximum bei 80°, dann sinkt sie mit wachsender Ausscheidung des Zementits. Die Sammlung der Cu-Atome bedingt ein zweites Ansteigen der Härte und die Ausscheidung eines Cu-reichen Mischkristalls ihr Absinken. Die Ausscheidung des Zementits ist also bei 100° schon merklich, während die des Cu-reichen Mischkristalls erst bei 500° beginnt. Die C-Atome sind im Eisen also viel beweglicher als die Cu-Atome.

Bei Stählen, die sowohl an Kohlenstoff als auch an Stickstoff übersättigt sind, liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wahrscheinlich, weil diese beiden Elemente, welche $(CN)_2$ zu bilden vermögen, nicht so indifferent einander gegenüber sind, wie Cu und C.

## 9. Zur Deutung der Vorgänge bei der Vergütung

Die Abhängigkeit der Härte von der Zeit bei verschiedenen Anlaßtemperaturen wird durch Abb. 304 wiedergegeben. Bei der Temperatur $t_1$ tritt langsame Härtung ein, bei $t_2$ nach einem starken Anwachsen der Härte eine geringe Abnahme derselben, beide Vorgänge werden noch ausgesprochener bei $t_3$, bei $t_4$ ist das Anwachsen durch die Abnahme schon stark unterdrückt, und bei $t_5$ ändert sich die Härte nach dem Abschrecken nicht mehr. Die Härten nach einer bestimmten Anlaßzeit $z_1$ zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur ein ausgesprochenes Maximum. Diese Beziehungen weisen darauf hin, daß zwei verschiedene Vorgänge, ein die Härte steigernder bei tieferen Temperaturen und ein die Härte erniedrigender bei höheren Temperaturen, sich abspielen.

Abb. 304. Härteänderung mit der Anlaßzeit

Nach MERICA soll in Anlehnung an kolloidchemische Vorgänge der härtesteigernde Vorgang in einer Ausscheidung hochdisperser, die Gleitebenen blockierender Teilchen bestehen und der härteerniedrigende in einer Koagulation dieser Teilchen zu größeren, die Gleitung weniger störenden Gebilden.

### Die Blockierung der Gleitebenen

Die Ausscheidung einer Kristallart aus einem Mischkristall, in dem das sich ausscheidende Metall in geringer Konzentration

(1—5 At.-%) vorhanden ist, kann nur erfolgen, nachdem zuvor eine Sammlung dieser Atome auf bestimmten Gittergeraden oder Gitternetzebenen stattgefunden hat. Die Ausscheidung wird erst stattfinden, nachdem mehrere benachbarte Gittergeraden oder Gitternetzebenen fast nur mit der sich ausscheidenden Atomart besetzt sind.

Es entsteht die Frage, ob nach der Ausscheidung gerichteter Nadeln oder Lamellen die dadurch bewirkte Blockierung der Gleitebenen hinreicht, um die erheblichen Steigerungen der Festigkeitseigenschaften zu erklären.

Wenn diese Nadeln oder Lamellen senkrecht zur Gleitebene gerichtet sind, so würde ihre blockierende Wirkung stärker sein, als wenn sie zu ihr geneigt sind. Da die Nädelchen sehr dünn sind, so muß man ihnen Festigkeitseigenschaften zuschreiben, welche die ihrer Natur nach zu erwartenden außerordentlich übertreffen, um die durch ihre Ausscheidung bewirkte Erschwerung des Gleitvorganges zu verstehen; man darf sich also diese Erschwerung nicht als eine Vernagelung der Gleitebenen vorstellen.

Vor der Ausscheidung muß eine Sammlung der Atome des Fremdmetalls stattfinden. Wenn die Atome des Fremdmetalls von 20 bis 100 Atomen des Grundmetalls in regelloser Verteilung umgeben sind, so ist eine Ausscheidung einzelner Atome des Fremdmetalls nicht möglich, erst wenn sie sich gesammelt haben, wird die Ausscheidung möglich. In Kristallen wird aber diese Sammlung ganz anders vor sich gehen als in einer Flüssigkeit. In Kristallen sammeln sich die Atome des Fremdmetalls auf bestimmten Gittergeraden, und erst, wenn eine Reihe benachbarter Gittergeraden fast nur mit Fremdatomen besetzt ist, tritt ihre Trennung von dem übrigen Teil des Gitters ein; erst dann bildet sich eine neue Kristallart als besondere Phase. Durch das Sichsammeln der Fremdatome auf bestimmten Gittergeraden kann die Gleitung auf den Gleitebenen in den Gleitrichtungen erschwert werden, sie braucht erst bei erhöhten Zug- oder Druckkräften einzutreten. Denn schon geringe Zusätze des Fremdmetalls erhöhen diese Kräfte erheblich, und es wäre sehr wohl möglich, daß durch die Ordnung der Fremdatome auf gewissen Gittergeraden die Erhöhung noch größer wird.

Es gibt eine Reihe von Beobachtungen, welche darauf hinweisen, daß die Härtesteigerung bei der Vergütung nicht durch Ausscheidung feinster Teilchen bedingt wird; dann bleibt nur das Sichordnen der Fremdatome in den Mischkristallen zur Erklärung der Härtesteigerung übrig.

Bei dem Al mit Cu-Zusatz ändert sich das elektrische Leitvermögen nur wenig[1]), durch Ausscheidung sollte es stark anwachsen. Nach dem Erwärmen der abgeschreckten Legierungen auf 200° und 150° wird nach längerer Belichtungszeit die stärkste Röntgeninterferenz der sich ausscheidenden Kristallart, $CuAl_2$, sichtbar, nicht aber durch deren Altern bei 20° [2]), obwohl Kristallite von der Dicke 1 $\mu\mu$ durch das Auftreten ihrer stärksten Interferenzen noch nachweisbar sein sollten, also Kriställchen, welche nur 3—4 Atomabstände dick sind.

In den kupferreichen Mischkristallen des Kupfers und Eisens tritt ungeachtet einer starken Zunahme der Härte bei ihrer Vergütung eine Ausscheidung des eisenreicheren ferromagnetischen Mischkristalls nicht ein.[3]) Bei 1000° lösen sich im Kupfer 2,8% Fe, bei 560° nur 0,2% Fe. Die Auflösung des eisenreichen Mischkristalls im Kupfer geht über 630° schnell vor sich, indem der Ferromagnetismus des Gemenges von viel kupferreichen und wenig eisenreichen Mischkristallen bei der Auflösung der eisenreichen Mischkristalle rasch abnimmt. Umgekehrt tritt die Ausscheidung des eisenreichen Mischkristalls aus dem an Eisen übersättigten kupferreichen Mischkristall beim Wiedererhitzen auf Temperaturen bis zu der seiner Sättigung nicht ein, die übersättigten Mischkristalle werden nicht ferromagnetisch, es nimmt ihr Paramagnetismus sogar ab, während ihre Härte und ihr elektrischer Widerstand zunehmen.

# I. Die physikalischen Eigenschaften binärer Legierungen

## 1. Das spezifische Volumen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Wie man für den Wärmeinhalt der Mischungen zweier Stoffe Flächen konstruieren kann, welche die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der Zusammensetzung und der Temperatur darstellen, so kann man auch Flächen für das spezifische Volumen konstruieren. Die Flächen des Wärmeinhaltes und des spezifischen Volumens müssen einander sehr ähnlich sein, denn die Projektionen ihrer

---

[1]) W. Fraenkel, Z. Metallk. 22 (1930), 35.

[2]) v. Göler u. G. Sachs, Z. Metallk. 22 (1930), 142; E. Schmid u. G. Wassermann, Metallw. 7 (1928), 1335.

[3]) G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 267.

Diskontinuitäten und Kanten auf die Temperatur-Zusammensetzungsebene müssen für dasselbe Stoffpaar identische Zustandsdiagramme ergeben (S. 30, 230 und 257). Man würde also durch Messungen des spezifischen Volumens einer bestimmten Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur zu denselben Resultaten gelangen, wie durch die Bestimmung einer Abkühlungskurve.

Die Abhängigkeit des spezifischen Volumens einer Legierung von der Temperatur ist schwierig zu ermitteln, viel leichter ist es, die eines Stabes zu bestimmen. Man mißt die Unterschiede der Längenänderungen eines Stabes bekannter Längenänderung und des zu untersuchenden, indem man das Ende des ersten Stabes zum Drehpunkt eines Hebels macht, der auf dem Ende des zweiten Stabes ruht, durch die Differenz der Längenausdehnungen beider Stäbe wird ein Spiegel am Ende des Hebels gedreht, dessen Drehung mit einem Fernrohr am Bilde einer feststehenden Skala abgelesen werden kann. Solche Dilatometer nach CHEVENARD[1]) oder HONDA[2]) wurden vielfach zur Bestimmung der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur benutzt.

Wenn ein thermischer Effekt auf den Abkühlungskurven zweifelhaft ist, so kann derselbe häufig durch Bestimmung der Volumenisobare kontrolliert werden. Es gibt nämlich Umwandlungspunkte mit sehr kleinen Änderungen des Wärmeinhaltes, denen recht erhebliche Änderungen des Volumens entsprechen.

Das spezifische Volumen eines Konglomerates zweier Arten von Kristalliten, die lückenlos aneinanderliegen, muß eine lineare Funktion der Zusammensetzung sein. Bezeichnen $x$ und $y$ die Massen der beiden Arten von Kristalliten, deren spezifische Volumen $v_1$ und $v_2$ sind, so folgt nach der Mischungsregel für das spezifische Volumen des Gemenges der beiden Kristallitenarten $v = \frac{x v_1 + y v_2}{x + y}$. Setzt man im Zähler $x = x + y - y$, so ergibt sich

$$v = v_1 + (v_2 - v_1) \cdot \frac{y}{x + y}$$

Da $\frac{y}{x + y}$ die Konzentration bedeutet, so ist zu ersehen, daß das Volumen des lückenlosen Konglomerates eine lineare Funktion der Konzentration ist.

[1]) P. CHEVENARD, Revue de Metallurgie 11 (1914), 841.
[2]) K. HONDA, Scienc. Rep. Tôhoku. Univ. 6 (1917), 203.

In einer Reihe von Konglomeraten, die aus zwei Kristallarten bestehen, wird also die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Konzentration durch eine gerade Linie dargestellt. Bei der Bildung von Mischkristallen ist die Volumenänderung bei der Mischung der Komponenten im anisotropen Zustande entweder sehr klein, oder sie verschwindet sogar vollständig. Da die Volumenänderungen beim Zusammentreten der Komponenten zu einer Verbindung in der Regel ungleich größer sein werden, ist es wohl möglich, die Zusammensetzung der eventuell auftretenden Verbindungen auf diesem Wege zu ermitteln. Denn bei der Zusammensetzung einer Verbindung müssen sich zwei Gerade schneiden, nämlich die des Volumens zweier Reihen von Konglomeraten, denen die Kristallitenart der Verbindung gemeinsam ist. Obwohl diese Methode der Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen sehr einfach und deshalb auch ziemlich sicher erscheint, so hat sie dennoch, auch bei sorgfältiger Ausführung der Bestimmung des spezifischen Volumens, sehr wenig befriedigende Resultate geliefert.

Im folgenden sind die Zusammensetzungen angegeben, bei denen Maey[1]) Knicke auf den Linien fand, welche das spezifische Volumen der binären Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung darstellen. Ferner sind die Formeln der wirklich existierenden Metallverbindungen angeführt, deren Zusammensetzung durch die thermische Analyse in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung festgestellt worden ist.

| Maey fand: | Die thermische Analyse ergab: |
|---|---|
| $SnAg_3$ | $SnAg_3$ |
| $Au_2Pb_3$ | $Au_2Pb$ und $AuPb_2$ |
| $Au_2Bi_3$ | Au und Bi bilden keine Verbindung |
| BiPb oder $Bi_2Pb_3$ | Pb und Bi bilden wahrscheinlich die Verbindung PbBi |
| FeSb | $Fe_3Sb_2$ und $FeSb_2$ |

In fünf Fällen hat die Ermittelung der Zusammensetzung der Verbindung auf Grund des spezifischen Volumens nur einmal das Richtige getroffen.

Bei den Au–Pb-Legierungen ist die Bedingung der Anwendbarkeit der Methode nicht erfüllt. Dieselbe setzt voraus, daß die zu untersuchenden Legierungen aus zwei Kristallitenarten bestehen. Die goldreichen Pb-Legierungen bis zu 55% Au bestehen aber, wenn sie nicht ganz besonders langsam abgekühlt werden, aus vier Arten von Kristalliten, Au, $Au_2Pb$, $AuPb_2$ und Pb.[2]) Die Methode

[1]) E. Maey, Z. phys. Chem. **29** (1899), 119; **38** (1901), 292.

[2]) R. Vogel, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 21.

muß also in diesem Falle wegen abnormer Struktur der Legierungen zu einem unrichtigen Resultat führen. In den anderen Fällen sind die Gründe für die fehlerhaften Resultate wohl in einer Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmungen des spezifischen Volumens zu suchen.

Auch bei den Amalgamen des Na und K hat diese Methode der Ermittlung der Verbindungen auf Grund der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung versagt. Die Formeln MAEY's stimmen hier ebenfalls nur zum Teil mit den richtigen Formeln überein.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MAEY fand: | | | | | | | | |
| $NaHg_6$ | $NaHg_5$ | | $NaHg_2$ | | $NaHg$ | | | $Na_3Hg$ |
| SCHÜLLER[1]) fand: | | | | | | | | |
| | | $NaHg_4$ | $NaHg_2$ | $Na_{12}Hg_{13}$ | $NaHg$ | $Na_3Hg_2$ | $Na_5Hg_2$ | $Na_3Hg$ |
| MAEY fand: | | | | | | | | |
| $KHg_{12}$ | $KHg_{11}$ | | | $KHg_3$ | $KHg_2$ | $KHg$ | | |
| JAENECKE[2]) fand: | | | | | | | | |
| | | | $K_2Hg_9$ | $KHg_3$ | $KHg_2$ | $KHg$ | | |

Es läßt also die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung nur in einzelnen Fällen und auch dann nur bei Kenntnis des Zustandsdiagramms und der Struktur der Legierungen die Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen zu. Die Grenzen von Mischungslücken können auf Grund dieser Abhängigkeit nicht bestimmt werden. Will man die spezifischen Volumen und damit auch die Dichten einer Legierungsreihe erfahren, so wird man nur die spezifischen Volumen der Verbindungen und die der Komponenten zu bestimmen haben, und dann die spezifischen Volumen der Konglomerate, die aus zwei Arten von Kristalliten bestehen, nach der Mischungsregel berechnen.

### a) Die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung in Mischkristallreihen

Beim Mischen von Flüssigkeiten treten nicht selten erhebliche Volumenverkleinerungen auf. Die Molekularattraktion verschiedener Moleküle zueinander ist häufig größer als die gleichartiger, es wächst also der innere Druck bei der Mischung, und da die Kompressibilität der Flüssigkeiten viel größer ist als bei den festen Stoffen, so müssen bei gleichen Änderungen des inneren Drucks auch die Volumenänderungen bei Flüssigkeiten größer sein als bei Mischkristallen.

[1]) A. SCHÜLLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 385.
[2]) E. JAENECKE, Z. phys. Chem. 58 (1907), 245.

Bei den Mischkristallen von Salzen ändert sich das spezifische Volumen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Atomprozenten in der Regel linear[1]), dasselbe findet daher auch hinsichtlich des Gitterparameters statt, da dieser proportional mit der dritten Wurzel aus dem spezifischen Volumen sich ändert.

Für eine Reihe von Mischkristallreihen kubisch-flächenzentrierter Metalle, Au, Ag, Cu, Pd und Ni, sind die Abstände der Würfelnetzebenen, die Parameter, bestimmt worden. Die ersten weniger genauen Messungen ergeben eine lineare Abhängigkeit der Parameter von der Zusammensetzung in Atomprozenten, genauere aber, daß bei der Mischkristallbildung geringe Verkleinerungen der Abstände, also Volumenverkleinerungen, auftreten, die bei mittleren Konzentrationen ihre größten Werte haben. Die maximalen Verkleinerungen betragen nur rund 0,5% der Parameter. Da die Kompressibilität der Metalle klein ist, so entspricht dieser Verkleinerung des Parameters ein recht erhebliches Anwachsen der inneren Drucke und mit ihm ein Anwachsen der Festigkeitseigenschaften.

### b) Die Volumen- und Längenänderungen von Konglomeraten bei Änderungen der Temperatur und des Druckes

Die Wärmeausdehnung eines Kristalles ist im allgemeinen in verschiedenen Richtungen eine verschiedene. Dasselbe wird für die Änderungen der Dimensionen eines Kristalls bei der Wirkung eines hydrostatischen Druckes zutreffen. Nur die Kristalle des regulären Systems ändern bei Änderungen der Temperatur und des Druckes ihre Form in der Weise, daß sie der Ausgangsform ähnlich bleibt, während bei den Kristallen anderer Systeme hierbei kleine Abweichungen von der gegenseitigen Ähnlichkeit auftreten. Kugeln, die aus regulären Kristallen geschliffen sind, würden bei Änderungen der Temperatur und des Druckes Kugeln bleiben, während Kugeln aus hexagonalen und quadratischen Kristallen in Rotationsellipsoide und solche aus rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallen in dreiachsige Ellipsoide übergehen würden.

Hieraus folgt, daß in einem Konglomerat, bestehend aus Kristalliten eines regulär kristallisierenden Stoffes, bei Änderungen der Temperatur und des Druckes keine dauernden Spannungen auftreten werden, während in Konglomeraten, die aus Kristalliten eines nicht regulär kristallisierenden Stoffes aufgebaut sind, die Spannungen, die schon bestehen, sich ändern müssen. Wenn das Konglomerat

---

[1]) J. W. Retgers, Z. phys. Chem. 3 (1889), 497.

aus zwei Arten von Kristalliten besteht, so werden, falls dieselben nicht regulärer Art sind und außerdem nicht gleiche Wärmeausdehnungen und gleiche Kompressibilitäten besitzen, bei Druck- und Temperaturänderungen die dauernden Spannungen sich ändern.

Man kann berechnen, daß in einem Kristallitenkonglomerat, welches aus zwei verschiedenen Arten von Kristalliten besteht, wie z. B. Fe und Cu, durch Temperatursteigerungen um 100° Druck- oder Zugspannungen von etwa 5 kg/cm² entstehen.

Während die Wärmeausdehnung einer Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, angenähert linear von der Gesamtkonzentration abhängt, wird sich in einer Legierungsreihe, die aus Mischkristallen besteht, die Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Konzentration im allgemeinen auf einer Kurve ändern. Wenn mit wachsendem Zusatz zum reinen Metall die Wärmeausdehnung abnimmt, so werden die betreffenden Legierungen wegen ihrer geringen Wärmeausdehnung besondere Beachtung verdienen.

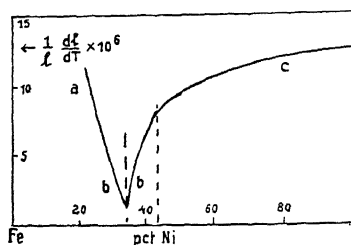



Abb. 305.
Wärmeausdehnung von Nickelstählen

Guillaume[1]) hat die Wärmeausdehnung der Nickelstähle in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung genau untersucht und gefunden, daß Zusätze von Ni zu Fe und Fe zu Ni die Wärmeausdehnung dieser Metalle zwischen 0 und 50° verkleinern. Abb. 305 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit der linearen Ausdehnung $\frac{1}{l}\frac{dl}{dT}\cdot 10^6$ von der Zusammensetzung der Legierungen. Der Nickelstahl mit 36% Ni hat zwischen 0 und 50° eine ganz verschwindend kleine Wärmeausdehnung. Diese als „Invar" bezeichnete Legierung dient zur Herstellung von Maßstäben, Pendeln usw. Die Legierung mit 43% Ni hat die Wärmeausdehnung des Glases und dient als Ersatz von Platindraht, der wegen der Gleichheit seiner Wärmeausdehnung mit der des Glases früher ausschließlich in Glasgefäße, wie z. B. Glühlampenbirnen, eingeschmolzen wurde.

Nach dem Zustandsdiagramm der Nickelstähle, Abb. 280, S. 364, bestehen dieselben bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei Reihen von Mischkristallen, deren Grenze bei etwa 36% Ni liegt. Dem-

[1]) Ch. É. Guillaume, Les applications des Aciers au Nickel. Gauthier-Villars, Paris 1904.

entsprechend würde die Kurve der linearen Ausdehnungen (Abb. 305) als aus zwei Ästen bestehend aufzufassen sein, die sich bei 36% Ni schneiden. Die Kurve *a b* würde die Abhängigkeit der Ausdehnung vom Ni-Gehalt der Mischkristalle des $\alpha$-Fe-Raumgitters (kubisch raumzentriert) und die Kurve *c b* die vom Fe-Gehalt der Mischkristalle des $\alpha$-Ni-Raumgitters (kubisch flächenzentriert) angeben.

## 2. Die mittlere spezifische Wärme der Metallverbindungen im Vergleich zur mittleren spezifischen Wärme ihrer Komponenten

Der gesamte Wärmeinhalt eines Körpers kann erst dann ermittelt werden, wenn seine spezifische Wärme bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes als Funktion der Temperatur bekannt ist. Das Integral $\int_{T=0}^{T} c_p \, dT$, wo $c_p$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck und $T$ die absolute Temperatur bedeuten, würde den gesamten Wärmeinhalt der Masseneinheit des Körpers bei der Temperatur $T$ angeben. Von diesem Wärmeinhalt ist verschieden der Energieinhalt, der sich bei verschiedenen Temperaturen und Drucken um einen unveränderlichen, sehr großen Energiebetrag vom Wärmeinhalt unterscheidet. Dieser Energievorrat ist die Quelle der Verbindungswärme.

Natürlich kann man auch die Änderungen des Wärmeinhaltes verschiedener Körper für gleiche Temperaturintervalle miteinander vergleichen, oder, was auf dasselbe herauskommt, ihre mittlere spezifische Wärme für gleiche Temperaturintervalle. In dieser Weise verfuhren C. NEUMANN und H. KOPP, indem sie die mittleren spezifischen Wärmen chemischer Verbindungen (Sulfide und Salze) aus den mittleren spezifischen Wärmen ihrer Komponenten nach der Mischungsregel berechneten und mit den gefundenen mittleren spezifischen Wärmen verglichen. Es ergab sich, daß die mittleren spezifischen Wärmen der Verbindungen angenähert additiv aus denen ihrer Komponenten zusammengesetzt sind.

Um für eine Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, die spezifische Wärme zu ermitteln, ist die Kenntnis der spezifischen Wärmen dieser beiden Kristallarten hinreichend; denn die Werte der spezifischen Wärmen dieser Legierungen liegen auf einer Geraden, welche die Werte der spezifischen Wärmen der beiden Kristallarten verbindet. Wenn sich die spezifischen Wärmen der Metallverbindungen additiv aus denen ihrer Komponenten zusammensetzen, so liegen die spezifischen Wärmen der Metallver-

bindungen auch auf der Geraden, welche die Werte der spezifischen Wärmen ihrer Komponenten verbindet. Dann würde für die ganze Legierungsreihe, soweit nicht Mischkristalle in Frage kommen, deren spezifische Wärmen bisher nicht näher untersucht sind, eine einzige Gerade die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen aller Legierungen beider Komponenten von ihrer Zusammensetzung darstellen. Trifft aber die Additivität der spezifischen Wärmen der Metallverbindungen nicht genau zu, so werden sich bei der Zusammensetzung der Verbindung zwei Gerade, die die spezifischen Wärmen der beiden aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungsreihen darstellen, unter einem kleinen Winkel schneiden.

Tabelle 23

Wahre Atomwärme der Metalle, nach SCHIMPFF[1])

| | $-150^0$ | $-100^0$ | $-50^0$ | $0^0$ | $+50^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 4,30 | 4,93 | 5,43 | 5,79 | 6,02 |
| Al | 3,71 | 4,54 | 5,19 | 5,63 | 5,89 |
| Si I | 2,31 | 3,21 | 3,95 | 4,54 | 4,96 |
| Cr | 3,12 | 4,13 | 4,90 | 5,44 | 5,74 |
| Ni I | 3,86 | 4,79 | 5,52 | 6,06 | 6,39 |
| Co | 3,97 | 4,77 | 5,39 | 5,83 | 6,08 |
| Sb | 4,95 | 5,39 | 5,72 | 5,94 | 6,05 |
| Au | 5,25 | 5,54 | 5,78 | 5,97 | 6,10 |
| Pb | 5,77 | 5,85 | 5,97 | 6,14 | 6,37 |
| Bi | 5,49 | 5,67 | 5,86 | 6,06 | 6,27 |
| Cu | 4,29 | 4,98 | 5,48 | 5,79 | 5,90 |
| Zn | 4,84 | 5,32 | 5,70 | 5,96 | 6,11 |
| Ag | 4,97 | 5,46 | 5,80 | 6,01 | 6,06 |
| Sn | 5,36 | 5,75 | 6,09 | 6,38 | 6,59 |

Tabelle 24

Wahre Atomwärme der Metalle, nach SCHÜBEL[2])

| | $50^0$ | $100^0$ | $200^0$ | $300^0$ | $400^0$ | $500^0$ | $600^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 5,99 | 6,15 | 6,40 | 6,66 | 6,86 | 7,03 | — |
| Al | 5,84 | 6,04 | 6,34 | 6,56 | 6,70 | 6,87 | — |
| Cr | 5,63 | 6,05 | 6,25 | 6,30 | 6,50 | 6,99 | 7,81 |
| Fe | — | 6,43 | 7,00 | 7,49 | 7,86 | 8,25 | — |
| Ni | 6,34 | 6,65 | 7,26 | 7,75 | 7,30 | 7,37 | 7,40 |
| Co | 6,09 | 6,34 | 6,73 | 7,08 | 7,60 | 8,14 | — |
| Cu | 5,88 | 5,98 | 6,14 | 6,32 | 6,45 | 6,63 | 6,87 |
| Zn | 6,10 | 6,26 | 6,52 | 6,65 | 6,74 | — | — |
| Ag | 6,03 | 6,08 | 6,14 | 6,25 | 6,43 | 6,70 | 7,07 |
| Sn | 6,59 | 6,80 | 7,44 | — | — | — | — |
| Sb | 6,01 | 6,12 | 6,29 | 6,46 | 6,68 | 7,12 | — |
| Pb | 6,33 | 6,50 | 6,87 | 7,08 | — | — | — |
| Bi | 6,18 | 6,32 | 6,59 | — | — | — | — |

[1]) H. SCHIMPFF, Z. phys. Chem. **71** (1910), 257.

[2]) P. SCHÜBEL, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 81.

Tabelle 25

Differenzen der gefundenen wahren Molekularwärmen und der berechneten Werte in Prozenten des berechneten Wertes, nach SCHIMPFF und SCHÜBEL

| | $-150^0$ | $-100^0$ | $0^0$ | $100^0$ | $200^0$ | $300^0$ | $400^0$ | $500^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_2Mg$ | $-0,5$ | $-1,1$ | $-1,4$ | $-0,9$ | $-0,2$ | $+ 0,8$ | $+4,7$ | — |
| $Cu_3Al$ | $-1,8$ | $-2,1$ | $-1,7$ | $-0,7$ | $-0,1$ | $- 0,4$ | $+0,8$ | $+2,6$ |
| $CuAl$ | $-5,3$ | $-4,4$ | $-2,8$ | $-1,2$ | $-1,0$ | $- 0,5$ | $+1,3$ | — |
| $CuAl_2$ | $-0,1$ | $+0,1$ | $-0,1$ | $-0,4$ | $-0,8$ | $- 1,2$ | $-1,2$ | $-2,2$ |
| $Cu_3Sb$ | $+9,1$ | $+6,3$ | $+4,2$ | $+5,3$ | $+5,3$ | $+ 5,2$ | $+6,4$ | — |
| $Cu_2Sb$ | $+6,4$ | $+4,2$ | $+2,6$ | $+3,9$ | $+4,0$ | $+ 4,4$ | — | — |
| $AgMg$ | $-5,5$ | $-4,7$ | $-3,7$ | $-1,7$ | $-0,6$ | $- 0,2$ | $-0,2$ | $-0,4$ |
| $Ag_3Al$ | $+2,5$ | $0$ | $-1,3$ | $+1,2$ | $+2,6$ | $+ 3,3$ | $+3,4$ | $+1,7$ |
| $Ag_2Al$ | $+0,9$ | $0$ | $+0,3$ | $+1,8$ | $+2,4$ | $+ 2,7$ | $+3,2$ | $+4,0$ |
| $Ag_3Sb$ | $+3,1$ | $+3,1$ | $+2,3$ | $+2,0$ | $+3,1$ | $+10,9$ | — | — |
| $MgZn_2$ | $-1,9$ | $-1,9$ | $-1,9$ | $-1,9$ | $-1,5$ | $+ 0,4$ | — | — |
| $MgNi_2$ | — | $-2,3$ | $-6,2$ | $-4,9$ | $-6,1$ | $- 8,9$ | $-3,5$ | $-3,6$ |
| $Co_2Sn$ | $+2,0$ | $+0,9$ | $+0,4$ | $+0,4$ | — | — | — | — |
| $Ni_3Sn$ | $+1,8$ | $-2,0$ | $+5,7$ | $-7,8$ | — | — | — | — |

Für die Hälfte der untersuchten Metallverbindungen liegen die Abweichungen vom NEUMANN-KOPP'schen Gesetz unter der Grenze der höchstmöglichen Fehler von 2%. Für die andere Hälfte übertreffen die Abweichungen die Fehler der Bestimmungen, indem sie auf die mittlere Differenz von 4% anwachsen.

Die Wärmekapazität der Mg-Verbindungen ist meist kleiner als die berechnete, und ihre Bildungswärmen sind besonders groß. Aber auch bei der Bildung der untersuchten Sb-Verbindungen ist die Wärmeentwicklung nicht unerheblich, und doch ist bei denselben die gefundene spezifische Wärme größer als die berechnete. Auch mit der Lage der Schmelzpunkte der Verbindungen im Vergleich zu denen ihrer Komponenten lassen sich die Abweichungen vom NEUMANN-KOPP'schen Gesetz nicht in Zusammenhang bringen.

Vergleicht man den Gesamtwärmeinhalt der Verbindungen mit dem ihrer Komponenten, so summieren sich die Abweichungen der spezifischen Wärmen mit wachsender Temperatur immer mehr und mehr, so daß schon bei 20° C der Wärmeinhalt eines Mols der Verbindung um 1000 cal und mehr größer oder kleiner sein kann als der ihrer Komponenten.

### 3. Die Bildungswärmen und Schmelzwärm von Metallverbindungen

Die Lösungswärme der unverbundenen Metalle minus der Lösungswärme der Metallverbindungen gibt ihre Bildungswärme.

Auf diesem Wege sind von W. BILTZ und Mitarbeitern[1]) die Bildungswärmen folgender Metallverbindungen in kcal pro Mol, dividiert durch die Zahl der Atome im Mol, bestimmt worden:

| | $\frac{Q}{n}$ | | $\frac{Q}{n}$ |
|---|---|---|---|
| CoAl | 16 | $CeMg_3$ | 4,2 |
| $CaAl_3$ | 13 | $MgZn_2$ | 4,2 |
| $Ca_2Zn_3$ | 8,0 | $Cu_2Zn_3$ | 3,2 |
| $CeAl_4$ | 7,8 | $Na_3Hg$ | 3,2 |
| $CaCd_3$ | 7,5 | $NaCd_2$ | 2,8 |
| CeMg | 6,5 | $Cu_3Sn$ | 2,0 |
| $Ca_4Zn$ | 6,4 | SbCd | 1,5 |
| $FeAl_3$ | 6,2 | $Sb_2Cd_3$ | 0,8 |
| $CaZn_4$ | 5,9 | $Cu_2Cd_3$ | 0,6 |
| $Ce_3Al$ | 5,5 | $Cu_3Sb$ | 0,6 |
| MgCd | 4,6 | | |

Bei der Bildung der intermetallischen Verbindungen tritt in der Regel eine Verkleinerung des Volumens ein, doch kommen auch Volumenvergrößerungen vor, wie bei der Bildung von SbCd und $Sb_2Cd_3$.

Die Schmelzwärmen der Metallverbindungen können calorimetrisch oder auch aus der Zeitdauer der Haltepunkte nach der auf S. 43 angegebenen Weise bestimmt werden. G. D. ROOS[2]) ermittelte folgende Werte:

| | Schmelzwärme in cal pro 1 g | | Schmelzwärme in cal pro 1 g |
|---|---|---|---|
| $CaZn_{10}$ | 77,0 | $Cu_2Cd_3$ | 26,1 |
| $CuAl_2$ | 76,5 | $NaCd_2$ | 22,8 |
| $CaZn_4$ | 83,5 | $NaCd_5$ | 16,9 |
| $MgZn_2$ | 65,8 | $NaHg_2$ | 14,7 |
| MgCd | 9,6 | | |

Im allgemeinen wächst mit der Bildungswärme auch die Schmelzwärme.

Bei der Mischung flüssiger Metalle werden geringe Wärmemengen absorbiert, wenn aus den Schmelzen beider Metalle keine Verbindungen kristallisieren. Eine Ausnahme von dieser Regel macht das Bi, welches beim Mischen mit flüssigem Sn, Cd und Pb geringe Wärmemengen entwickelt.

[1]) W. BILTZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 1; **129** (1923), 141; **134** (1924), 1, 13, 25 u. 37.

[2]) G. D. ROOS, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1915), 329.

Wenn aus den Schmelzen Verbindungen kristallisieren, so entwickelt sich beim Mischen der beiden flüssigen Metalle Wärme, ein Hinweis auf die Existenz von Verbindungsmolekülen in den Schmelzen.

Mit wachsendem Gehalt des einen Metalls wachsen die positiven oder negativen Mischungswärmen, bezogen auf Mengen, in denen die Summen beider Atomzahlen konstant sind, bis zu einem Höchstwert, um dann abzunehmen.

In der folgenden Tabelle[1]) sind angegeben die Mischungstemperaturen, die größten negativen und positiven Mischungswärmen für 1 g-Atom der Mischung und die Atomprozente, bei denen die Höchstwerte liegen.

| | Mischungstemperatur | Höchstwert der atomaren Mischungswärme in cal | Atom-% |
|---|---|---|---|
| KNa | 110° | − 50 | 50 Na |
| HgSn | 250 | − 215 | 40 Sn |
| SnCd | 350 | − 386 | 48 Cd |
| SnPb | 350 | − 320 | 54 Pb |
| CdPb | 350 | − 560 | 40 Pb |
| SnZn | 450 | − 870 | 50 Zn |
| CdZn | 450 | − 500 | 50 Zn |
| PbZn | 450 | − 280 | 12 Zn |
| BiZn | 450 | − 800 | 50 Zn |
| BiCd | 350 | + 8 | 50 Cd |
| BiSn | 350 | + 160 | 60 Bi |
| BiPb | 350 | + 220 | 38 Pb |
| HgK | 110 | +6000 | 45 K |
| HgNa | 110 | +6000 | 45 Na |
| ZnSb | 700 | + 650 | 45 Sb |

## 4. Die Farbe der Legierungen

Die meisten Metalle reflektieren die Komponenten des weißen Lichtes in angenähert gleichen Intensitäten und erscheinen daher weiß oder bei geringerer Intensität des reflektierten Lichtes grau. Beim Cu ist die Intensität des reflektierten roten Lichtes erheblich größer als die der anderen Farben, wodurch das Cu rot erscheint, und beim Au ist die Intensität des gelben Lichtes nach der Reflexion größer als die der anderen Farben. Da aber beim Cu und Au neben rotem und gelbem Licht auch alle anderen Farben in recht beträchtlichem Maße reflektiert werden, so ist auch hier das rote oder gelbe Licht mit weißem gemischt. Bei den weißen und grauen Metallen stört das reflektierte weiße Licht die Erkennung der Eigenfarbe des

[1]) M. Kawakami, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 345.

Metalls, so beim Ni die seiner gelben und beim Zn die seiner blauen Eigenfarbe. Zur deutlichen Erkennung der Eigenfarbe eines Metalls hat man zwei Mittel.

1. Durch mehrfache Reflexionen an demselben Metall wird die Eigenfarbe relativ weniger geschwächt als die anderen. Mit der Anzahl der Reflexionen tritt daher die Eigenfarbe deutlicher hervor. Befestigt man auf zwei schwarzen Blechstreifen, deren eines Endenpaar mit einem beweglichen Scharnier zusammengehalten wird, zwei polierte Streifen des zu untersuchenden Metalls, und reguliert durch eine Schraube den Abstand des anderen Endenpaares, so kann man einen Lichtstrahl, der durch ein Loch in dem einen Blechstreifen eintritt und durch ein solches im anderen austritt, mehrmals reflektieren lassen. Durch subjektive Beobachtung unter Anwendung von Wolkenlicht oder durch Beleuchtung mit einer Bogenlampe und Projektion des Bildes der Austrittsöffnung auf einen Schirm kann die Eigenfarbe des Metalls leicht erkannt werden.

2. Einfacher ist die Besichtigung eines polierten Metallstückes mit einem Nikol, die die Eigenfarbe allerdings nicht so deutlich hervortreten läßt wie mehrfache Reflexionen. Blickt man durch ein Nikol in geeignetem Winkel auf eine polierte Metallfläche und dreht das Nikol um seine Achse, so nimmt man eine sehr deutliche Vertiefung der Eigenfarbe des Metalls wahr, wenn die lange Diagonale des rhombischen Nikolquerschnitts zur Einfallsebene senkrecht gerichtet ist; dreht man das Nikol aus dieser Lage, so blaßt die Farbe stark ab.

Es ist eine alte Erfahrung, daß durch hinreichenden Zusatz von grauen Metallen die Eigenfarben des Cu und Au unterdrückt werden. Das Grauwerden tritt bei den Mischkristallreihen des Cu mit Ni bei 23% Ni und mit Mn bei 22% Mn ein, also bei etwa $^1/_4$ Mol Ni oder Mn. Aber der Farbenwechsel tritt nicht unvermittelt, sondern allmählich ein, und die Eigenfarbe des Cu ist nach jenen Methoden noch sehr deutlich bei höheren Gehalten der Zusatzmetalle zu erkennen. Das Graufärbungsvermögen für Cu ist für verschiedene Zusatzmetalle sehr verschieden. Beispielsweise färben 20% Pd = 0,13 Mol Pd, 40% Pt = 0,18 Mol Pt, 19% Al = 0,35 Mol Al und 50% Zn = 0,50 Mol Zn das Cu grau, nachdem bei kleineren Zusätzen gelbe und gelbgraue Farben durchlaufen wurden.

Auch das Au verliert durch Zusätze anderer Metalle, die mit ihm Mischkristalle bilden, seine Farbe. Sinkt in den Au–Ag-Legie-

rungen der Au-Gehalt unter 65% Au, so werden sie grüngelb, und sinkt er unter 30%, so werden sie weiß. Am empfindlichsten ist die Goldfarbe gegenüber einem Zusatz von Sn oder Bi, 5% Sn und 4% Bi färben das Au schon grau.

Über die Farbe der Cu–Sn-Legierungen hat M. CHIKASHIGE[1]) eine eingehendere Untersuchung ausgeführt. Er photographierte die Spektren von ursprünglich weißem Licht, das an den Legierungen doppelt reflektiert war, und bestimmte die Länge der Spektren, die in Abb. 306 in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt dargestellt sind (Kurve der Reflexion), ferner werden auch die Zeiten gleicher Schwärzung im Rot bestimmt (Intensität der Reflexion). Die Kristallart $Cu_3Sn$ reflektiert fast weißes Licht, während Cu fast nur rotes und Sn vom Rot bis Blau, wenn auch recht schwach, reflektiert. Obwohl das von der Kristallart $Cu_3Sn$ reflektierte Licht weißer und intensiver ist als das von den Cu-reichen ε-Mischkristallen, so werden doch diese als Spiegelmetall verwandt, weil sie ihrer größeren Härte wegen sich besser schleifen lassen als die Kristallart $Cu_3Sn$.

Abb. 306.
Reflexion und Intensität der Reflexion an Cu–Sn-Legierungen

## 5. Die magnetischen Eigenschaften binärer Legierungen

Nach dem Vermögen, die Kraftlinien eines magnetischen Feldes in sich aufzunehmen, teilt man die Stoffe in drei Gruppen: die ferromagnetischen Stoffe, welche ganz besonders befähigt sind, die Kraftlinien in sich zu sammeln, die paramagnetischen, welche dieses Vermögen in viel geringerem Grade besitzen, und die diamagnetischen, welche die Kraftlinien schwach zerstreuen. Der Ferromagnetismus ist also nur ein sehr starker Paramagnetismus; ein sehr starker Diamagnetismus, also ein negativer Ferromagnetismus, ist nicht bekannt.

Der Para- und Diamagnetismus, die Wirkung der Stoffe auf magnetische Kraftlinien, ist eine Eigenschaft, welche die Körper bei Änderung ihres Aggregatzustandes nicht verlieren, sondern nur

[1]) M. CHIKASHIGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 335.

diskontinuierlich ändern, wenn sich der Übergang in einen anderen Aggregatzustand bei konstanter Temperatur vollzieht. Hierbei kann der Paramagnetismus wachsen, abnehmen oder auch in Diamagnetismus übergehen. Alle ferromagnetischen Kristalle werden, bevor sie schmelzen, paramagnetisch. Der Verlust des Ferromagnetismus vollzieht sich nicht diskontinuierlich, sondern in einem Temperaturintervall, zuerst nimmt er langsam, dann schnell und zuletzt langsam ab. Eine Umkristallisation, Änderung des Gitters, tritt nicht ein. Es handelt sich dabei um einen Vorgang in den Atomen oder Molekülen, der von einer sehr geringen Abnahme des Wärmeinhalts begleitet ist.

### a) Der Ferromagnetismus

Die Legierungen der drei ferromagnetischen Elemente Fe, Co und Ni untereinander sind durchweg ferromagnetisch. Ein Teil der Fe–Ni-Legierungen, mit 27—35% Ni, ist bei Zimmertemperatur kaum magnetisierbar. Bei ihrer Abkühlung auf — 100° entsteht aber in ihnen starker Ferromagnetismus, der erst nach dem Erhitzen auf etwa 400° verschwindet. Die Legierungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Metallen sind nur bis zu einem gewissen Gehalt des ferromagnetischen Metalls merklich magnetisierbar.

Der Ferromagnetismus ist aber nicht nur den Metallen der Eisengruppe eigentümlich, sondern es gibt, wie Heusler fand, auch Legierungen nichtferromagnetischer Metalle, die sich durch hohe Magnetisierbarkeit auszeichnen.

1. Die Abhängigkeit des Ferromagnetismus von der Zusammensetzung der Legierungen ferromagnetischer Metalle (Fe, Co, Ni) mit nichtferromagnetischen Metallen.

Betreffs des Ferromagnetismus der Legierungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Elementen gilt die Regel: „Die Mischkristallreihe, welche das ferromagnetische Metall mit dem nichtferromagnetischen Metall bildet, und in der das ferromagnetische Metall gewissermaßen als Lösungsmittel zu betrachten ist, ist ferromagnetisch.“ Da der am nichtferromagnetischen Metall gesättigte Mischkristall ebenfalls ferromagnetisch ist, so sind es auch die Legierungen, die ihn als eine Kristallart enthalten. Die zweite Kristallart kann die am ferromagnetischen Metall reichste Verbindung sein oder der am ferromagnetischen Metall gesättigte Mischkristall dieser Verbindung. Bei der Zusammensetzung, die der genannten Verbindung entspricht, verschwindet in der Regel die stärkere

Magnetisierbarkeit. Da geringe Mengen eines gesättigten ferromagnetischen Mischkristalls schon ziemlich stark auf die Magnetnadel wirken, so können mit Hilfe der Magnetnadel ziemlich kleine Unterschiede in der Zusammensetzung von Legierungen, deren Gesamtzusammensetzung sehr nahe der am ferromagnetischen Metall reichsten Verbindung oder deren gesättigtem Mischkristall liegt, wahrgenommen werden.

Die Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen sind in der Regel nicht ferromagnetisch; dagegen sind die Verbindungen des Fe, Co und Ni mit Elementen metalloider Natur, besonders die am ferromagnetischen Metall reichsten Verbindungen, noch ferromagnetisch.

Ferromagnetisch sind bekanntlich FeO, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$, FeS; auch $Fe_3P$ und $Fe_2P$, sowie $Fe_3C$ sind noch magnetisierbar, und $Fe_3Sb_2$ ist ebenfalls schwach ferromagnetisch. Bei den Oxyden, Sulfiden, Phosphiden des Co und Ni scheint nach den vorhandenen, nicht zuverlässigen Angaben — ihre metallreichsten Verbindungen sind nicht sicher bekannt — das Auftreten bzw. Verschwinden des Ferromagnetismus sehr zu wechseln. Magnetisierbar sind $Co_4S_3$ und $Ni_3S_2$, während $FeS_2$, NiO und NiS nicht ferromagnetisch zu sein scheinen. Es ist sehr auffallend, daß die Verbindungen von so hoher Bildungswärme, wie die Oxyde des Fe und das FeS, den Ferromagnetismus des Fe noch zeigen, während Verbindungen mit viel geringerer Bildungswärme ihn nicht aufweisen.

In folgender Tabelle sind die Formeln der Verbindungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Elementen, deren Zustandsdiagramme festgestellt worden sind, zusammengestellt.

Tabelle 26

Verbindungen der ferromagnetischen Metalle

| mit | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Si | $FeSi_2$, FeSi, $Fe_3Si_2$ | $Co_2Si$, $Co_3Si_2$, CoSi $CoSi_2$, $CoSi_3$ | $Ni_3Si$, $Ni_2Si$, $Ni_3Si_2$ NiSi, $Ni_2Si_3$? |
| Sn | $Fe_3Sn$, $FeSn_2$ | $Co_2Sn$, CoSn | $Ni_3Sn_2$, $Ni_3Sn$, $Ni_4Sn$ |
| Al | $FeAl_3$ | CoAl, $Co_2Al_5$, $Co_3Al_{13}$ | $NiAl_3$, $NiAl_2$, NiAl |
| Sb | $FeSb_2$, $Fe_3Sb_2$ | CoSb, $CoSb_2$ | $Ni_4Sb_5$, NiSb, $Ni_5Sb_2$, $Ni_4Sb$ |
| Bi | keine Verbindung | keine Verbindung | NiBi, $NiBi_3$ |
| Mg | — | — | $Ni_2Mg$, $NiMg_2$ |
| Zn | $FeZn_7$, $FeZn_3$ | $CoZn_4$ | $NiZn_3$, NiZn |

Cu, Ag, Au und Pb bilden mit keinem der ferromagnetischen Metalle eine Verbindung. Die Verbindungen $Ni_4Sn$, $Ni_4Sb$ und $FeZn_3$ sind nur schwer frei vom gesättigten, am ferromagnetischen

Metall reichen Mischkristall darzustellen, daher kann ihre schwache Magnetisierbarkeit vielleicht durch kleine Mengen dieses Mischkristalls bedingt sein.

Nur $Ni_2Mg$ und $Fe_3Sb_2$ sind von den Verbindungen der ferromagnetischen Metalle (Tabelle 26) merklich, wenn auch schwach magnetisierbar. Man darf also sagen, daß in der Regel durch den Prozeß der chemischen Verbindung der Ferromagnetismus vernichtet wird und nur in ganz vereinzelten Fällen ein merkbarer Rest desselben zurückbleibt. Um so bemerkenswerter ist der relativ starke Ferromagnetismus der Oxyde des Eisens, der seiner Phosphide und des Eisensulfürs.

Für die Mischkristalle, an deren Bildung sich ferromagnetische Metalle beteiligen, gilt die Regel, daß Mischkristalle eines ferromagnetischen Lösungsmittels magnetisierbar, die eines nichtferromagnetischen Lösungsmittels aber unmagnetisierbar sind. Tab. 27 gibt hierüber nähere Auskunft. Die Grenzen der Mischkristallreihen sind in Gewichtsprozenten des ferromagnetischen Metalls angegeben, und den so bezeichneten Mischkristallreihen ist das Zeichen + hinzugefügt, wenn sie ferromagnetisch sind, und das Zeichen —, wenn sie es nicht sind.

Tabelle 27

Magnetisierbarkeit der Mischkristallarten ferromagnetischer Metalle

| | % Fe | % Co | % Ni |
|---|---|---|---|
| Cu | 100—99 + | 100—90 + | 100— 0 + zum Teil |
| | 0— 2,5 ? | 0— 4 ? | |
| Ag | keine Mischkr. | keine Mischkr. | 100—96 + |
| Au | 100—82 + | 100—96,5+ | 100—90 ? + |
| | 0—20 — | 0— 5,5 ? | 5 — 0 ? |
| Si | 100—84 + | 100—92,5+ | 100—92 + |
| | | 7,5— 0 — | 86—81 — |
| Sn | 100—87 + | 100—97,5+ | 100—85 + |
| Pb | keine Mischkr. | keine Mischkr. | 100—96 + |
| Al | 100—65 + | 100—90,5+ | 100—85 + |
| | 48—44 — | 80—68 — | 79—58,5— |
| Tl | keine Mischkr. | keine Mischkr. | 100—98 + |
| | | | 100—92,5+ |
| Sb | 100—95 ? | 100—87,5+ | 55—54 — |
| | 46—41 ? | | 40—33 — |
| Bi | keine Mischkr. | keine Mischkr. | 100—99,5+ |
| Cr | pseudoternär | 100—0+ zum Teil | 100—43 + zum Teil |
| | | | 42— 0 — |
| Zn | 100—80 + | — | 100—54 ? |
| | 0— 0,7— | | 14—23 ? |

Bei den Cu-reichen Mischkristallen des Fe und Co findet man statt des zu erwartenden Minuszeichens ein Fragezeichen, weil es nicht sicher ist, ob ihre schwache Wirkung auf die Magnetnadel

durch freies oder in den Mischkristallen enthaltenes Fe bzw. Co verursacht wird.

Durch die Bemerkung „zum Teil" bei den Cu–Ni-, Co–Cr- und Cr–Ni-Legierungen ist darauf hingewiesen, daß bei Zimmertemperatur nur ein Teil der betreffenden Mischkristallreihe magnetisierbar ist. Bei tieferen Temperaturen würde auch ein weiterer Teil der am ferromagnetischen Metall ärmeren Mischkristalle magnetisierbar werden.

Die Regeln über die Magnetisierbarkeit der Verbindungen und Mischkristalle ferromagnetischer Metalle gestatten, wenn das Zustandsdiagramm der binären Metallkombination bekannt ist und bei der Bildung der Legierung alle Reaktionen vollständig geworden sind, sofort die Magnetisierbarkeit der ganzen Legierungsreihe anzugeben. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß die Magnetisierbarkeit vom ferromagnetischen Metall an bis zur nächsten Verbindung oder ihrem am ferromagnetischen Metall gesättigten Mischkristall reicht. Alle anderen Legierungen sind nicht ferromagnetisch. Bildet das ferromagnetische Metall mit der anderen Komponente keine Verbindung, so sind alle Legierungen bis zum unmagnetisierbaren Metall magnetisierbar, eventuell nur bis zu dem bei der Versuchstemperatur gesättigten Mischkristall des nichtmagnetisierbaren Metalls.

Zur genauen Bestimmung der Magnetisierung $\mathfrak{J}$ eines ferromagnetischen Stoffes müßte das Feld in ihm homogen sein, was nur zutreffen würde, wenn er die Form eines Ellipsoides besäße und im Inneren homogen wäre. Bei den Konglomeraten, bestehend aus Mischkristallen, trifft die letztere Forderung schon nicht mehr genau zu, da die Orientierung der Kristallite nicht dieselbe ist. Noch weniger ist dieselbe bei den Konglomeraten erfüllt, die aus Kristalliten eines gesättigten ferromagnetischen Mischkristalls und denen einer paramagnetischen Kristallart bestehen. Der Betrag der Magnetisierung hängt hier von der Form des Konglomerates und seiner Struktur ab. Damit hängt zusammen, daß die Magnetisierung des Gemenges zweier Pulver aus ferromagnetischem und paramagnetischem Stoff mit abnehmender Menge des ferromagnetischen Stoffes schneller abnimmt, als nach der Proportionalität mit seiner Menge zu erwarten wäre. Die Kurven der Magnetisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind also für Zylinder etwas unbestimmter Form, in denen die Legierungen erschmolzen sind, nicht eindeutig. Diese Kurven weichen von der zu erwartenden Geraden

ziemlich erheblich ab, wenn die Legierungen aus zwei Kristallarten bestehen, und haben in einer Reihe von Mischkristallen einen Verlauf, der erst recht von der Geraden abweicht. Auf diesen Kurven kann auch ein Maximum auftreten. Ein Mischkristall kann also stärker magnetisierbar sein als das in ihm enthaltene ferromagnetische Metall. Die Magnetisierung einer Co–Cr-Legierung mit 15% Cr übertrifft die des Co um etwa $^1/_3$.

2. Die Wirkung fremder Metalle auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit.

Die drei ferromagnetischen Metalle verlieren ihre Magnetisierbarkeit beim Überschreiten eines Temperaturintervalles. Für das Eisen wurde durch die Untersuchungen von OSMOND, LE CHATELIER, CHARPY und GERNET, ROBERTS-AUSTEN und P. CURIE erwiesen, daß bei der Umwandlung von $\alpha$- in $\beta$-Eisen in einem Temperaturintervall ein schneller Abfall der Magnetisierbarkeit bis auf einen geringen Wert stattfindet, und daß dann bei der Umwandlung von $\beta$- in $\gamma$-Eisen ein geringer diskontinuierlicher Anstieg der Magnetisierbarkeit eintritt. Diese Änderungen der Magnetisierbarkeit werden von sehr geringen Änderungen des Wärmeinhaltes und des Volumens begleitet. Eine Umkristallisation, Änderung des Gitters, tritt bei dem Verlust des Ferromagnetismus beim Fe und Ni nicht ein.

Eine Beeinflussung des Temperaturintervalls, in dem der Ferromagnetismus verschwindet, tritt nur ein, wenn das Fremdmetall im ferromagnetischen sich löst. Dieser Einfluß besteht darin, daß sich das Umwandlungsintervall erweitert und daß der Anfang und das Ende des Intervalles sich verschieben. Es dürfen also Metalle, welche in den bei höheren Temperaturen stabilen, unmagnetisierbaren Formen der ferromagnetischen Metalle unlöslich sind, keine Wirkung auf die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Metalle in den Legierungen haben. Das trifft in der Tat durchweg zu. Ag, Tl, Pb, welche in kristallisiertem Fe der verschiedenen Formen unlöslich sind, beeinflussen die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit nicht. Dasselbe gilt für Ag, Tl, Pb und Bi in bezug auf Kobalt. Beim Ni wurde bei den bisher untersuchten Metallen durchweg Mischbarkeit gefunden.

Doch auch wenn die Bildung von Mischkristallen eintritt, ist in einigen Fällen die Umwandlungstemperatur von der Konzentration des unmagnetisierbaren Zusatzes praktisch unabhängig,

worüber folgende Tabelle orientiert, in der das betreffende Konzentrationsintervall der Mischkristalle angegeben ist.

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Au | ohne Einfluß<br>100—82% Fe | ohne Einfluß<br>100—96,5% Co | ohne Einfluß<br>100—90% Ni |
| Ag | ohne Einfluß<br>keine Mischkristalle | ohne Einfluß<br>keine Mischkristalle | ohne Einfluß<br>100—96% Ni |
| Sn | ohne Einfluß<br>100—87% Fe | Einfluß<br>100—97,5% Co | Einfluß<br>100—85% Ni |
| Sb | | Einfluß<br>100—87,5% Co | ohne Einfluß<br>100—92,5% Ni |

Das Si beeinflußt die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Fe nur wenig, erhöht sie beim Ni sehr bedeutend und erniedrigt sie beim Co.

In der Regel wird durch Lösung eines fremden Stoffes in den Kristalliten der ferromagnetischen Metalle ihre Umwandlungstemperatur erniedrigt, in zwei Fällen tritt aber eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur ein. Etwa 4% Pb erhöhen die Umwandlungstemperatur des Nickels um 5°, und ein Zusatz von 10 At.-% Si zu Ni erhöht die Umwandlungstemperatur des Nickels um etwa 600°. Auch bei den Metallen, welche die Umwandlungstemperatur des ferromagnetischen Metalls erniedrigen, kommen zuweilen, wie beim Cr in seiner Wirkung auf die Umwandlungspunkte des Co und Ni, ganz außerordentlich hohe Werte vor. Die Wirkung der fremden Metalle auf die Umwandlungstemperatur der drei ferromagnetischen Metalle ist also außerordentlich verschieden. Es treten, wenn auch selten, sehr große Erhöhungen und Erniedrigungen auf, aber auch ein nicht merkbarer Einfluß ist zu verzeichnen.

van't Hoff[1]) hat darauf hingewiesen, daß, wenn 1. bei der Umwandlungstemperatur das ferromagnetische Metall sich in reinem Zustande ausscheidet, und 2. die Arbeit der Trennung des reinen ferromagnetischen Metalls vom Mischkristall sich bei der Umwandlungstemperatur nach den Gesetzen des osmotischen Druckes berechnen läßt, der Einfluß der fremden Metalle auf die Umwandlungstemperatur der ferromagnetischen Metalle wie die Gefrierpunktserniedrigung nach der bekannten Formel $\Delta T = \frac{m}{M} \frac{0{,}02\, T^2}{L}$ berechnet werden kann. Hier bedeuten $M$ das Molekulargewicht des gelösten Metalls und $m$ die in 100 g des ferromagnetischen Metalls

[1]) J. H. van't Hoff, Rapports presentés au Congrès international de Physique Paris, II, S. 532.

gelöste Menge in Gramm. Werte von $\frac{\Delta T M}{m}$, welche kleiner sind als der Wert $\frac{0{,}02\, T^2}{L}$, können darauf zurückgeführt werden, daß sich bei der Umwandlung nicht das ferromagnetische Metall, sondern ein Mischkristall ausscheidet. Der mit Hilfe der Umwandlungswärme $L$ berechnete Wert darf also nicht kleiner sein als der größte gefundene Wert, falls die zweite Voraussetzung VAN'T HOFF's noch zutreffen sollte.

In der Tabelle 28 sind die Erniedrigungen der Umwandlungstemperaturen, $\Delta T$, für Mischkristalle vom Gehalt $m$ auf 100 g des ferromagnetischen Metalles und die Werte $\frac{\Delta T}{m} \cdot M$ angegeben, wo $M$ das Atomgewicht des gelösten Metalls bedeutet. Nach Möglichkeit wurde die molekulare Erniedrigung für Mischkristalle mit kleinem Gehalt am nichtmagnetisierbaren Metall berechnet. Berechnet man für die Umwandlung des Ni den Wert $\frac{0{,}02\, T^2}{L}$ mit $T = 625^0$ und $L = 0{,}013$ cal pro 1 g[1]), so erhält man als maximale Erniedrigung des Umwandlungspunktes pro 1 g-Mol eines mit Ni Mischkristalle bildenden Metalls in 100 g Ni den Wert 6000. Die gefundenen Erniedrigungen, auch die des Bi und Cr, sind noch erheblich kleiner als dieser Wert.

Tabelle 28

Erniedrigung der Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit durch Lösung fremder Metalle im magnetisierbaren Metall

| Zugefügtes Metall | Fe | | | Co | | | Ni | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m$ | $\Delta t$ | $\frac{\Delta T M}{m}$ | $m$ | $\Delta t$ | $\frac{\Delta T M}{m}$ | $m$ | $\Delta t$ | $\frac{\Delta T M}{m}$ |
| Cu | 2,5 | 27 | 700 | 5,2 | 30 | 360 | 12,0 | 25 | 130 |
| Ag | 0 | 0 | — | 0 | 0 | — | 4 | 0 | 0 |
| Au | bis 28 | 0 | 0 | — | — | — | 10 | 0 | 0 |
| Si | 5,2 | 10 | 54 | 4,4 | 52 | 320 | 5,2 | −570 | −3000 |
| Sn | bis 19 | 0 | 0 | 2,5 | 129 | 6000 | 5,2 | 22 | 510 |
| Pb | 0 | 0 | — | 0 | 0 | — | 2 | − 5 | − 400 |
| Al | 11, 1 | 25 | 62 | 8,0 | 70 | 240 | 5,2 | 180 | 1100 |
| Tl | 0 | 0 | — | 0 | 0 | — | 2,1 | 13 | 1200 |
| Sb | — | — | — | 13,6 | 209 | 1850 | 8,0 | 0 | 0 |
| Bi | 0 | 0 | — | 0 | 0 | — | 1 | 20 | 4000 |
| Cr | — | — | — | 11,1 | 370 | 1720 | 2 | 108 | 2400 |

[1]) M. WERNER, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 275.

Die früher von PIONCHON und HILL[1]) gefundene Umwandlungswärme des Ni von 4.5 cal pro 1 g ist jedenfalls sehr viel zu groß. Dieselbe würde für $\frac{0.02\,T^2}{L}$ den Wert 1700 ergeben, der kleiner ist als die für Bi und Cr gefundenen Werte.

Den Einfluß der Zusammensetzung einer Legierungsreihe auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit kann man an Hand des Zustandsdiagramms leicht übersehen. In den Mischkristallen der ferromagnetischen Metalle werden die Umwandlungspunkte der ferromagnetischen Metalle durch den Zusatz in der Regel beeinflußt. Die Temperatur, bei welcher die magnetisierbare $\alpha$-Form vollständig verschwindet, sinkt oder steigt bis zum Endglied der Mischungsreihe, dem gesättigten Mischkristall, und ändert sich bei weiterem Anwachsen des Zusatzes nicht. Dann tritt nämlich neben dem gesättigten Mischkristall eine zweite, nicht magnetisierbare Kristallart auf. Daher haben alle Legierungen von dem gesättigten Mischkristall im ferromagnetischen Lösungsmittel bis zur Konzentration der nächsten Legierung homogener Struktur (Verbindung oder gesättigter Mischkristall) ein und dieselbe Temperatur des Verschwindens der magnetisierbaren Form.

## b) Der Paramagnetismus

Die Magnetisierung von Gemengen para- oder diamagnetischer Stoffe hängt weder von der Form noch von der inneren Struktur derselben ab, weil hier die gegenseitige Wirkung der magnetisierten Kristallite aufeinander zu vernachlässigen ist. Deshalb wird hier die magnetische Suszeptibilität $\chi$ eine lineare Funktion der Menge der einzelnen Kristallarten sein, aus denen die Legierung aufgebaut ist. Diese Geraden werden sich bei den Zusammensetzungen der reinen Verbindungen und denen der gesättigten Mischkristalle schneiden. Das Diagramm Abb. 307 gibt die Resultate K. HONDA's[2]) für die Änderung von $\chi$ bei den Legierungen des Ni mit Al wieder. Die Legierungen mit weniger als 80% Ni enthalten den gesättigten Ni-reichen Mischkristall nicht mehr und sind infolgedessen schwach magnetisierbar, paramagnetisch. In einer Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, ändert sich $\chi$ geradlinig, und bei den Zusammensetzungen der Verbindungen schneiden sich diese Geraden. Die Struktur der Legierungen ist ebenfalls in der Abb. 307 angegeben,

---

[1]) PIONCHON u. HILL, Verhandl. d. d. phys. Ges. 4 (1902), 194.
[2]) K. HONDA, Ann. Phys. 32 (1910), 1003.

und man sieht, daß sie mit der Abhängigkeit von $\chi$ von der Zusammensetzung im besten Einklange steht.

Bei 550⁰ sind die Ni-reichen Mischkristalle nicht mehr ferromagnetisch, sondern paramagnetisch. Die Kurve (*b*), Abb. 307, gibt die Abhängigkeit ihrer $\chi$-Werte von der Konzentration wieder. Der Paramagnetismus der Mischkristalle ist bei 550⁰ noch viel größer als der der Legierungen mit weniger als 80% Ni. Obwohl die Verbindungen $NiAl_3$ und $NiAl_2$ beträchtliche Mengen eines ferromagnetischen Metalls enthalten, ist ihre Suszeptibilität erheblich kleiner als die des Al.

Abb. 307.
Suszeptibilität von Al–Ni-Legierungen

Bei den Legierungen des Ni und Sn fand K. Honda eine ganz ähnliche befriedigende Übereinstimmung zwischen den $\chi$-Werten und der Struktur der Legierungen.

Bei den Zn–Cu-Legierungen fand R. H. Weber[1]), daß ihre diamagnetische Suszeptibilität ein ausgesprochenes Maximum in der Nähe der Zusammensetzung 32,7% Cu hatte. In der $\gamma$-Mischkristallreihe wächst mit abnehmendem Cu-Gehalt $\chi$ schnell an und sinkt dann ebenso rasch mit abnehmender Menge des Zn-reichen $\gamma$-Mischkristalles.

### c) Die Heusler'schen Legierungen

Heusler entdeckte stark ferromagnetische Eigenschaften an Manganlegierungen, die kein ferromagnetisches Metall enthalten. Zusätze von Al, Sn, As, Sb und Bi zu Mangankupfer mit 30% Mn rufen erheblichen Ferromagnetismus hervor. Über diese Legierungen und ihr Altern existiert eine umfangreiche Literatur. Heusler und Richarz[2]) haben eine Übersicht über dieselbe gegeben.

---

[1]) R. H. Weber, Ann. Phys. **62** (1920), 671.

[2]) F. Heusler u. F. Richarz, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 265.

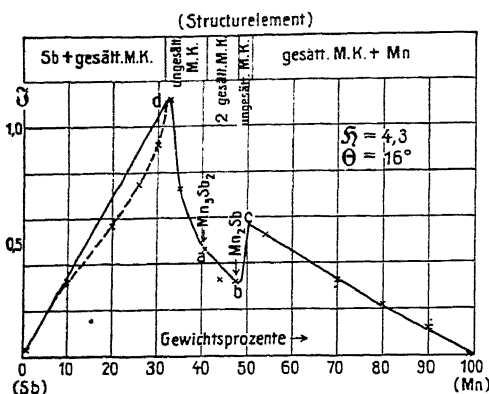



Abb. 308.
Magnetisierungsintensität von Sb–Mn-Legierungen

Nach HINDRICHS[1]) bilden Mn und Al zwei Verbindungen, $Mn_3Al$ und $MnAl_3$. Die Verbindung $Mn_3Al$ ist sehr schwach ferromagnetisch. Durch Zusatz von Cu zu dieser Verbindung wächst der Ferromagnetismus recht stark. Ob sich hierbei Mischkristalle von $Mn_3Al$ mit Cu oder eine ternäre Verbindung bildet, ist nicht entschieden.

Genauer sind betreffs ihrer Struktur und ihrer Magnetisierbarkeit die Mn–Sb-Legierungen untersucht. HONDA[2]) fand für die Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Zusammensetzung der ferromagnetischen Legierungen bei 16° die in Abb. 308 dargestellte Linie. Das Maximum von $\mathfrak{J}$ entspricht nicht der Verbindung $Mn_3Sb_2$, sondern einem gesättigten Mischkristall dieser Verbindung mit 8% Sb, dem merkwürdigerweise sehr nahe die Zusammensetzung MnSb zukommt. Man darf also, worauf auch das Maximum von $\mathfrak{J}$ in der Mischkristallreihe Co–Cr deutet[3]), nicht glauben, daß das Maximum oder Minimum der Magnetisierungsintensität immer bei der Zusammensetzung einer Verbindung liegt. Wohl ist, wie man sieht, die Magnetisierbarkeit auch dieser Legierungen an die in ihnen enthaltenen Kristallarten $Mn_3Sb_2$ und $Mn_2Sb$ und die aus ihnen entstehenden Misch-

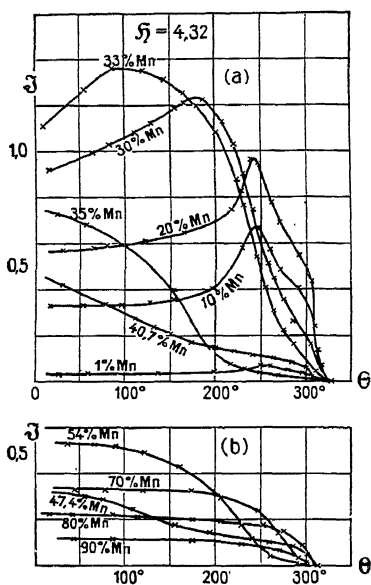



Abb. 309.
Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungsintensität von Sb–Mn-Legierungen

[1]) G. HINDRICHS, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 448.
[2]) K. HONDA, Ann. Phys. 32 (1910), 1018.
[3]) K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 326.

kristalle gebunden, aber die beiden reinen Verbindungen sind schwächer magnetisierbar als die Sb-reicheren Mischkristalle der Verbindung $Mn_3Sb_2$ und die Mn-reicheren der Verbindung $Mn_2Sb$.

Wie alle HEUSLER'schen Legierungen, so verlieren auch die Mn–Sb-Legierungen beim Erhitzen ihren Ferromagnetismus (Abb. 309). Über 320° sind alle Mn–Sb-Legierungen paramagnetisch. Auch die magnetische Suszeptibilität $\chi$ dieser Legierungen bei 550° steht nach HONDA im engsten Zusammenhang mit ihrer Struktur und ändert sich für die aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen linear mit der Zusammensetzung (Abb. 310).

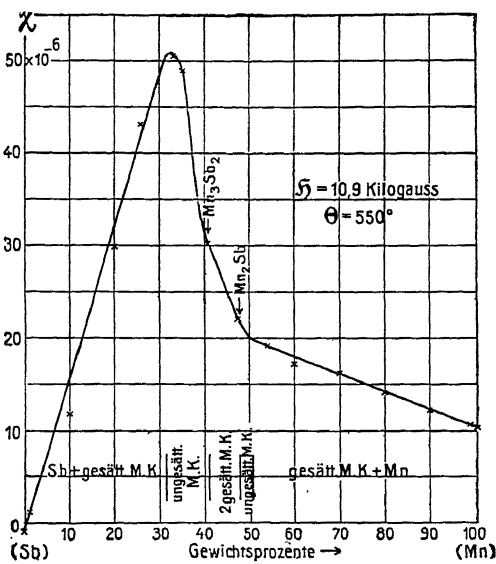



Abb. 310.
Suszeptibilität von Sb–Mn-Legierungen

## 6. Die Abhängigkeit der Härte und des Fließdruckes von der Zusammensetzung in einer Mischkristallreihe

KURNAKOW und Mitarbeiter[1]) haben gezeigt, daß die Härte und der Fließdruck durch isomorphe Beimengung des einen Stoffes zum anderen und umgekehrt immer wachsen, so daß die Härte und der Fließdruck einer Reihe von Mischkristallen ausgeprägte Maxima bei mittleren Zusammensetzungen der lückenlosen Mischkristallreihe haben. Diese Regel scheint ganz allgemein bei metallischen und nichtmetallischen Mischkristallen zuzutreffen.

Ihr Grund ist in einem ganz allgemeinen Verhalten der Moleküle zweier Stoffe zueinander zu suchen. Dieses Verhalten läßt sich dahin formulieren, daß die Attraktionskräfte zweier verschiedener Moleküle immer größer sind als die Attraktionskräfte zweier gleichartiger Moleküle in derselben Mischung.[2]) Infolgedessen wächst,

[1]) N. S. KURNAKOW u. S. F. ŽEMCŽUŽNY, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 149; **60** (1908), 1; **64** (1909), 149; N. S. KURNAKOW u. N. PUSCHIN, **68** (1910), 123; N. S. KURNAKOW u. W. J. SMIRNOW, **72** (1911), 31.

[2]) G. TAMMANN, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Leipzig, L. Voss, 1907, S. 35.

wie der Verfasser gezeigt hat, der innere Druck (Binnendruck $K$), der durch die Summe der Attraktionskräfte pro Flächeneinheit bestimmt wird, in einer Flüssigkeit durch Zusatz eines zweiten Stoffes und hat bei mittleren Zusammensetzungen ein Maximum.

Die Härte und der Fließdruck sind Eigenschaften, die allerdings nicht proportional dem inneren Druck sind, wohl aber mit ihm wachsen bzw. abnehmen. Aus der Regel von KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY folgt also, daß der innere Druck in einer Reihe von Mischkristallen bei mittleren Zusammensetzungen derselben ein Maximum hat, und hieraus folgt, daß auch im anisotropen Zustand, wie es für den isotropen schon bekannt ist, die Attraktion zweier fremder Moleküle größer ist als die zweier gleichartiger Moleküle.

Wenn die beiden zu mischenden Stoffe keine Verbindungen eingehen, so sollte das Maximum des inneren Druckes bei einer Mischung gleicher Molekülzahlen beider Stoffe liegen. Wenn sie aber miteinander Verbindungen eingehen, so verschiebt sich die Konzentration des Maximums.

Die Härte der Metallverbindungen ist größer als die beider Komponenten. Eine Zusammenstellung hierüber gaben KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY[1]). Bei den Verbindungen, in die auch nichtmetallische Stoffe eingehen, kommt aber auch der Fall vor, daß die Verbindung weicher ist als die weniger harte Komponente. So ist die Härte des Molybdänglanzes $MoS_2$ nach der MOHS'schen Skala etwa 1,2, während die des Schwefels 2 und die des Molybdäns 8,5 ist.

KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY haben die Härte entweder mit dem Sklerometer bestimmt, indem sie mit einem Stahlstift bei konstanter Belastung desselben Striche auf einer Schliffebene des zu untersuchenden Objektes zogen und die Härte umgekehrt proportional der Strichbreite setzten, oder sie bestimmten die Härte nach BRINELL.

In den folgenden Reihen von Mischkristallen fanden sie sehr deutlich ausgeprägte Maxima der Härte bei mittleren Atomkonzentrationen der Mischkristalle: Cu–Ni, Au–Ag, Au–Cu, $CaSiO_3$–$MnSiO_3$ (Maximum zwischen 15 und 30% $CaSiO_3$). Außerdem bestimmten sie den Druck, unter dem beim Fließen aus einer zylindrischen Bohrung stationäre Ausflußgeschwindigkeiten für die Konglomerate einer Reihe von Mischkristallen erreicht wurden. Für die Mischkristalle von AgCl und AgBr, KBr und KJ, p-Dichlorbenzol und p-Dibrom-

---

[1]) N. S. KURNAKOW u. S. F. ŽEMCŽUŽNY, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 35.

benzol, Stearin- und Palmitinsäure, Indium und Blei sowie Thallium und Blei wurden bei mittleren Molekularkonzentrationen sehr deutlich ausgeprägte Maxima des Fließdruckes gefunden.

Die Härte und der Fließdruck werden bestimmt durch den Druck, bei dem sich die ersten Gleitlinien in den Kristalliten bilden.

Für die Mn–Cu-Legierungen liegen Bestimmungen beider Eigenschaften vor. Die Brinellhärte $BH$ ist von GUILLET[1]) und WOLOGDIN[2]), und die Drucke $uE$, bei denen sich in den Mischkristalliten der Mn–Cu-Legierungen Gleitebenen bilden, sind vom Verfasser[3]) bestimmt worden. Beide Drucke in kg/cm² sind nebst dem Quotienten $\frac{BH}{uE}$ im folgenden zusammengestellt.

Cu–Mn-Legierungen

| Mn-Gehalt in Gew.-% | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $BH$ | 5000 | 7200 | 7600 | 13000 | 14600 | 18700 kg/cm |
| $uE$ | 203 | 220 | 243 | 290 | 330 | 342 kg/cm² |
| $BH/uE$ | 24,6 | 32,5 | 31,3 | 44,8 | 44,2 | 54,7 |

Der Druck der Brinellhärte übertrifft also nicht nur den der Elastizitätsgrenze, bei dem die ersten Gleitebenen sich bilden, sondern auch den Druck, bei dem das Fließen eines an zwei gegenüberliegenden Ebenen beanspruchten Würfels beginnt. Dieser Druck beträgt beim Cu 2780 kg/cm², während die Brinellhärte für Cu 5000 kg/cm² beträgt. Da bei der Brinellprobe ein großer Teil des Druckes sich seitlich verteilt und das Material außerdem durch die erhebliche Deformation stark verfestigt wird, so ist dieses Resultat verständlich.

## 7. Die Formbarkeit der Metalle und ihrer Mischkristalle im Gegensatz zur Sprödigkeit der Metallverbindungen

Die Fähigkeit der Gleitflächenbildung eines Metalls geht durch Zusätze, die sich in den Kristalliten des Metalls lösen, nicht verloren, wenn auch die zur Erzeugung der ersten Gleitebene nötige Kraft mit wachsendem Zusatz zunimmt. Dementsprechend sind die Legierungen, welche aus Mischkristallen bestehen, bearbeitbar. Die Kristallite von Metallverbindungen sind aber bei gewöhnlicher Temperatur durchweg spröde, weil ihnen die Fähigkeit der

[1]) L. GUILLET, Étude industr. des alliages (1906), 757.
[2]) S. WOLOGDINE, Revue de Métallurgie 4 (1907), 36.
[3]) G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 80 (1912), 687.

Gleitebenenbildung abgeht. Daher ist keine der Legierungen, die eine Metallverbindung enthält, bei gewöhnlicher Temperatur bearbeitbar (vgl. S. 159).

Bei nichtmetallischen Körpern tritt manchmal außer der Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, noch die Spaltbarkeit hervor. J. STARK[1]) hat diesen beiden Eigenschaften eine atomistische Deutung gegeben, die beispielsweise für NaCl-Kristalle im folgenden erläutert wird. Im NaCl besetzen die positiv geladenen Na-Atome und die negativen Cl-Atome die Würfelebenen eines kubischen Gitters; auf den Gittergeraden parallel den Würfelkanten folgen die beiden Atomarten einander abwechselnd. Setzt man auf einen NaCl-Würfel parallel einer Würfelkante ein Messer, auf das man einen kurzen Schlag ausübt, so werden die beiden Teile des Kristalles ein wenig gegeneinander verschoben. Hierbei geraten je zwei gleich geladene Atome in nächste Nachbarschaft zueinander. In diesem Moment sind auf der ganzen Schlagebene *a b* (Abb. 311) nur gleichartig geladene Atome einander benachbart, und infolge der elektrischen Abstoßung entsteht ein Spalt, der den Kristall teilt. Wird dagegen an den Kristall ein Kräftepaar angelegt parallel einer Dodekaederebene und ihrer langen Diagonale, also parallel *c d* (Abb. 311) und der Zeichenebene, so tritt Gleitung und keine Trennung längs *c d* ein, weil abwechselnde Gerade parallel *c d* nur mit Na- oder Cl-Atomen besetzt sind, und daher bei der Verschiebung sich die elektrischen Wirkungen beider Netzebenen aufeinander nicht wesentlich ändern.

Abb. 311.
Spaltbarkeit eines NaCl-Würfels

Abwechselnde Netzebenen parallel den Oktaederebenen sind nur mit einer Atomart besetzt, weshalb zu erwarten wäre, daß auch auf den Oktaederebenen die Verschiebung mindestens ebenso leicht vor sich gehen sollte wie auf denen des Rhombendodekaeders, diese Gleitungsart tritt aber erst bei erhöhter Temperatur ein.

Der muschelige Bruch tritt beim Brechen von Körpern auf, denen die Spaltbarkeit und die Fähigkeit des Gleitens abgeht,

[1]) J. STARK, Jahrbuch der Radioaktivität 12 (1915), 292.

also bei Gläsern, Metallverbindungen, vielen anderen Kristallen und beim aluminothermisch hergestellten Mangan. Die muschelige Form der Bruchflächen ist wohl auf longitudinale Wellen, die von der Schlagstelle ausgehen, zurückzuführen.

## 8. Das elektrische Leitvermögen binärer Legierungen

Der Widerstand $r$ eines metallischen Zylinders ist proportional seiner Länge $l$ und umgekehrt proportional seinem Querschnitt $q$.

$$r = \varrho \frac{l}{q}.$$

Setzt man $l = 1$ cm und $q = 1$ cm$^2$, so ist $r = \varrho$. Diesen Widerstand eines gleichmäßig vom Strom durchflossenen Würfels von 1 cm Kantenlänge nennt man den spezifischen Widerstand des Metalls und seinen reziproken Wert das spezifische Leitvermögen. Da das Leitvermögen durch das Volumen des Leiters bestimmt wird, so wird man zur Darstellung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung des Körpers die Zusammensetzung in Volumenprozenten ausdrücken. Man vergleicht also das Leitvermögen oder den Widerstand gleicher Volumen, in denen variable Mengen der Metalle $A$ und $B$ vorhanden sind.

### a) Die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung

Matthiessen[1]) hat auf Grund vieler Messungen die Abhängigkeit des Leitvermögens der Legierungen von ihrer auf gleiche Volumen bezogenen Zusammensetzung in zwei Hauptgruppen teilen können. Bei den Legierungen der einen Gruppe ist diese Abhängigkeit eine fast lineare, wie bei den Legierungen Sn–Zn, Sn–Pb, Sn–Cd, Pb–Cd und Zn–Cd. Bei denen der anderen Gruppe nimmt das Leitvermögen des reinen Metalls durch Zusätze außerordentlich stark ab. Die Kurve, welche die betreffende Abhängigkeit für die ganze Legierungsreihe zweier solcher Metalle wiedergibt, gleicht einer Kettenlinie, aber nicht der gewöhnlichen Kurve, in der eine Kette mit gleich schweren Gliedern zwischen ihren beiden Befestigungspunkten, den Werten des Leitvermögens der beiden reinen Metalle, hängen würde, sondern einer Kette, deren Gliedermasse mit der Entfernung von den beiden Befestigungspunkten stark abnimmt. Diese Form der starken Abhängigkeit des Leitvermögens von der

[1]) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **103** (1858), 428; **110** (1860), 190, 222.

Zusammensetzung tritt zum Beispiel bei den Legierungen Au–Ag, Au–Cu, Cu–Ni und Co–Ni auf.

Le Chatelier[1]) nahm an, daß die lineare Abhängigkeit dann auftritt, wenn die Legierung aus den Kristalliten der beiden reinen Metalle besteht, und daß die starke Erniedrigung des Leitvermögens durch die Existenz von Mischkristallen bedingt wird.

Als dann die Kenntnis der Zustandsdiagramme der Legierungen sich wesentlich erweitert hatte, konnten Guertler[2]) und Kurnakow[3]) mit seinen Mitarbeitern diese Vermutungen bestätigen. Besonders Kurnakow und Mitarbeiter haben durch experimentelle Untersuchungen die Kenntnis des Gebietes wesentlich gefördert und auch den Zusammenhang des elektrischen Leitvermögens mit den elastischen Eigenschaften der Legierungen dargelegt. Auch Benedicks[4]) war schon früher zu dem Resultat gelangt, daß gleiche molekulare Mengen verschiedener Metalle, gelöst im $\alpha$-Eisen, den Widerstand desselben um gleiche Beträge erhöhen, und daß sie auf die Härte des Eisens in ähnlicher Weise wirken.

Allgemein kann die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Volumenkonzentration der einen Komponente durch zwei Sätze beschrieben werden.

Bei den Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ändert sich das Leitvermögen angenähert linear mit der Volumenkonzentration, und bei Legierungen, die aus einer Kristallart bestehen, ändert es sich auf einer Kurve, indem es mit wachsender Konzentration der einen Komponente, ausgehend von der anderen reinen Komponente, zuerst stark, dann langsam abnimmt. Die Metallverbindungen verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich den Komponenten.

Man braucht also nur die Werte des Leitvermögens der Komponenten, der Verbindungen und der gesättigten Mischkristalle zu kennen, um mit Hilfe dieser Regeln die gebrochene Linie konstruieren zu können, welche die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der ganzen Legierungsreihe wiedergibt.

[1]) H. le Chatelier, Revue générale des Sciences **6** (1895), 531.

[2]) W. Guertler, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 397.

[3]) N. S. Kurnakow, Ber. d. Polytechn. Inst. St. Petersburg **6** (1906), 569; Z. anorg. Chem. **54** (1907), 149.

[4]) C. Benedicks, Recherches sur l'acier au carbone, Upsala 1904; Z. phys. Chem. **40** (1902), 545.

In Abb. 312 gibt die Linie *ABCDEFGHI* die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens der Mg–Ag-Legierungen von der Zusammensetzung wieder.[1]) Die Linie *KLMNOQ* stellt die Temperaturen des Beginns der Kristallisation dar. In den schraffierten Feldern besteht jede Legierung aus einer Kristallart, in den nicht schraffierten aus zwei Kristallarten. Innerhalb der schraffierten Felder ändert sich das Leitvermögen auf Kurven, die von den Werten für die Komponenten Ag und Mg und für die Verbindung MgAg steil abfallen; innerhalb der nicht schraffierten Flächen findet diese Änderung auf nahezu geraden Linien statt. Die Kristalle der Verbindung $Mg_3Ag$ nehmen kein Ag in sich auf, wohl aber etwa 2,5 At.-$^0/_0$ Mg. Auch hier tritt infolge der Mischkristallbildung eine merkliche Erniedrigung des Leitvermögens ein.

Abb. 312.
Leitfähigkeit der Mg–Ag-Legierungen

Wenn aber das Zustandsdiagramm der Mg–Ag-Legierungen nicht schon vor der Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens bekannt gewesen wäre, so hätte man auf Grund dieser Abhängigkeit die Verbindung $Mg_3Ag$ leicht übersehen können. Auch zur Ermittelung der Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls $P_2$ wäre die Bestimmung der Abhängigkeit des Leit-

[1]) W. J. Smirnow u. N. S. Kurnakow, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 31.

vermögens von der Konzentration der Legierung nicht geeignet, da sich das Leitvermögen in der Nähe seiner Zusammensetzung nur wenig oder gar nicht mit der Konzentration ändert. Noch schwieriger würde es sein, in dieser Weise die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls *m* (Punkt *E*) zu bestimmen, weil der Knick bei *E* sehr schwach ausgeprägt ist.

Eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Konstitution der Legierungen läßt sich auf die Konzentrationsabhängigkeit des Leitvermögens also nicht gründen, wohl aber läßt sich, wenn die Konstitution der Legierungen bekannt ist, die Zahl der Leitvermögens-Bestimmungen sehr erheblich einschränken. Im allgemeinen wird es dann hinreichend sein, die Bestimmungen für die Verbindungen und die gesättigten Mischkristalle auszuführen.

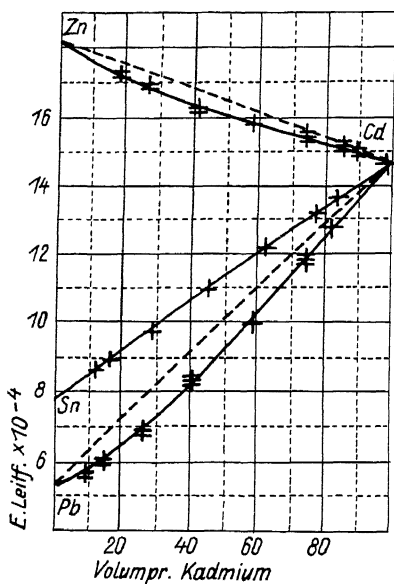



Abb. 313.
Leitfähigkeit von Cd-Legierungen

Bei diesen Bestimmungen hat man, besonders bei spröden Legierungen, — die Metallverbindungen sind ausnahmslos nicht duktil — ziemliche Schwierigkeiten zu überwinden. Wenn das Material sich nicht zu Draht verarbeiten läßt, so kann es durch Einsaugen seiner Schmelze in vorgewärmte, innen berußte Porzellan- oder Glasröhrchen in Stäbchenform gebracht werden.[1]) In dieser Weise wurden auch die Mg–Ag-Legierungen geformt, da nur die Legierungen mit 0—7 At.-% Mg zu Draht verarbeitet werden konnten.

Abb. 313[2]) stellt die fast lineare Abhängigkeit des Leitvermögens einiger Legierungen des Cd nach den Messungen von MATTHIESSEN dar. Man sieht, daß dieselbe bei den Sn–Cd-Legierungen am besten der geraden Linie folgt. Bei 122° bildet sich in den kristallisierten, aus fast reinem Cd und dem Sn-reichen Mischkristall mit etwa 2% Cd bestehenden Legierungen die Verbindung $CdSn_4$. Die Existenz dieser

[1]) N. J. STEPANOW, Z. anorg. Chem. 78 (1913), 1.
[2]) W. GUERTLER, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 401.

Verbindung wird demnach durch die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung nicht angezeigt.

Den Kurventypus bei lückenloser Mischbarkeit im Kristallzustande bringt Abb. 314[1]) zum Ausdruck.

Nicht immer konnte für die aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen die zu erwartende fast lineare Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung bestätigt werden. STEPANOW hat bei den Mg-reicheren Legierungen des Sn, Pb, Zn und Bi, welche aus fast reinem Mg und je einer Verbindung der genannten Metalle bestehen, sehr erhebliche Abweichungen von der zu erwartenden linearen Abhängigkeit gefunden. Das Leitvermögen des Mg sinkt hier außerordentlich stark bei kleinen Zusätzen der genannten Metalle, so daß man glauben könnte, daß das Mg mit denselben Mischkristalle bildet. Nach den Untersuchungen von GRUBE[2]) ist das aber nicht der Fall. Es scheinen sich hier entweder Lücken zwischen den Kristalliten oder die Produkte der Einwirkung Mg-reicher Schmelzen auf die Schmelzgefäße geltend zu machen.

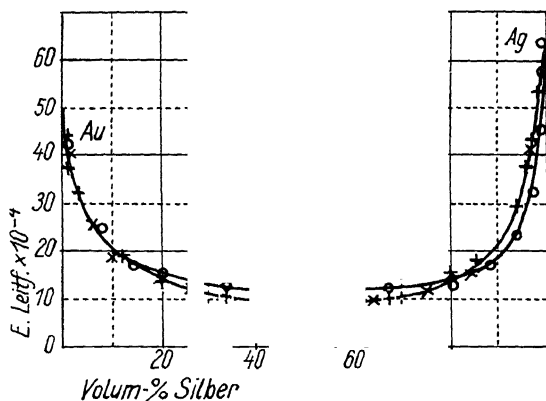



Abb. 314.

+ MATTHIESSEN. ○ ROBERTS. × STROUDHAL u. BARUS

Leitfähigkeit von Au–Ag-Legierungen

Auch aus diesen Abweichungen ist wiederum ersichtlich, wie wenig sich die Feststellung der Linie des Leitvermögens zu Schlüssen auf die Struktur der Legierungen eignet. Nur wenn das Zustandsdiagramm auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen festgelegt ist, kann die Linie des Leitvermögens zu einer Bestätigung der sie betreffenden allgemeinen Regeln führen, oder, falls Abweichungen auftreten, zu einer näheren Untersuchung der Gründe dieser Abweichungen. Ganz unzulässig ist es aber, allein auf Grund der Linie des Leitvermögens die Existenz von Verbindungen und Mischkristallreihen zu behaupten.

[1]) W. GUERTLER, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 401.

[2]) G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **44** (1905), 117; **46** (1905), 76; **49** (1906), 72.

Die Metalle mit hohen Schmelzpunkten bilden in der Regel mit anderen Metallen eine am hochschmelzenden Metall reiche Mischkristallreihe. Dementsprechend hat man zu vermuten, daß der Zusatz eines fremden Metalls zu einem hochschmelzenden Metall dessen Leitvermögen erheblich herabdrücken wird.

In der Tat wird das Leitvermögen von Fe[1]) durch kleine Zusätze von Au, Sn, Co, Ni, Mn, Al, C erheblich verkleinert, und ein Zusatz von Fe, Mn, Cu, Ag, Au, Ir, Pd und Rh zu Pt erniedrigt aus demselben Grunde das Leitvermögen des Pt.[2])

## b) Der Temperatureinfluß auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen

MATTHIESSEN[3]) hat auf Grund seiner Bestimmungen des Leitvermögens der Legierungen bei $0^0$ und $100^0$ einfache Regeln über die Abhängigkeit des Temperatureinflusses von der Zusammensetzung gefunden.

Bezeichnet $\varrho_{100}$ den spezifischen Widerstand bei $100^0$ und $\varrho_0$ den bei $0^0$, sowie $\varkappa_{100}$ und $\varkappa_0$ die entsprechenden Werte des Leitvermögens, so gilt:

$$\frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{\varrho_{100}} = \frac{\varkappa_0 - \varkappa_{100}}{\varkappa_0} = \frac{P}{100}.$$

$P$ ist also die prozentische Zunahme des Leitvermögens bei Temperaturerniedrigung von $100^0$ auf $0^0$.

Berechnet man für eine Legierung nach der Mischungsregel für Volumenprozente der Komponenten das Leitvermögen $\varkappa_m$ und in derselben Weise seine Änderung mit der Temperatur $P_m$, bedeuten ferner $\varkappa$ und $P$ die wirklich gefundenen Werte, so gilt nach MATTHIESSEN:

$$\overline{P_m} \quad \overline{\varkappa_m} \quad \overline{\varrho}$$

Diese Beziehung gilt allgemein, gleichgültig, ob die Legierung aus einer oder aus zwei Kristallarten besteht.

Die reinen Metalle und ihre Verbindungen[4]) haben nahezu denselben $P$-Wert, etwa 29. Für Legierungen, die aus zwei Kristall-

[1]) W. H. BARRETT, BROWN u. R. HADFIELD, Journ. Inst. Electr. Engin. **31** (1902), 674.

[2]) C. BARUS, Sill. Amer. Journ. Science (3) **36** (1888), 427; J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Phil. Mag. [5] **36** (1893), 271.

[3]) A. MATTHIESSEN, Pogg. Ann. **112** (1861), 353; **122** (1864), 19.

[4]) N. J. STEPANOW, Z. anorg. Chem. **78** (1912), 30.

arten bestehen, ist $\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = 1$ und $P = P_m$. Wenn diese beiden Kristallarten aus den reinen Metallen oder ihren Verbindungen bestehen, so ist $P$ nahezu gleich 29. Wenn dagegen ein Mischkristall in der Legierung enthalten ist, so ist der Wert von $P$ erheblich kleiner.

Der Widerstand einer aus Mischkristallen bestehenden Legierung läßt sich ausdrücken als Summe zweier Glieder: eines Widerstandes, der sich nach der Mischungsregel aus den Widerständen der beiden reinen Metalle berechnen läßt, und eines Zusatzwiderstandes, der die Wirkung der Mischkristallbildung zum Ausdruck bringt. Man kann nun zeigen, daß, wenn die Regel von MATTHIESSEN gilt, dieser Zusatzwiderstand von der Temperatur unabhängig ist.

Im allgemeinen hat sich die Regel von MATTHIESSEN bewährt, doch kommen bei einigen aus Mischkristallen bestehenden Legierungen auch negative Werte von $P$ vor, während die Regel nur positive Werte voraussieht. Die Grenzen der Regel bei höheren und ganz tiefen Temperaturen sind noch nicht bestimmt worden.

In Abb. 312, S. 415, stellt die Linie $A_1B_1C_1D_1E_1F_1G_1H_1I_1$ die Abhängigkeit der gefundenen $P$-Werte (Temperaturkoeffizienten zwischen 25 und 100°) von der Zusammensetzung dar. Diese Linie verläuft ganz analog der Linie, welche die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der Mg–Ag-Legierungen darstellt. Wenn man diese kennt, so läßt sich $P$ nach der Regel von MATTHIESSEN berechnen.

Bei den aus Mischkristallen bestehenden Legierungen ist der spezifische Widerstand groß, seine Änderung mit der Temperatur aber gering. Infolgedessen haben gerade diese Legierungen zur Herstellung von Drahtwiderständen für Meßzwecke Anwendung gefunden. Das Konstantan mit 60% Cu und 40% Ni und das Manganin mit 84% Cu, 12% Mn und 4% Ni haben beide große spezifische Widerstände und kleine Temperaturkoeffizienten derselben.

### c) Das Leitvermögen flüssiger binärer Mischungen

K. BORNEMANN[1]) hat mit seinen Mitarbeitern die Abhängigkeit des Leitvermögens flüssiger Legierungen von der Zusammensetzung und der Temperatur eingehend untersucht.

Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung geben drei Kurventypen wieder:

---

[1]) K. BORNEMANN, Metallurgie 7 (1910), 396; 9 (1912), 473; Ferrum 11 (1914), 276.

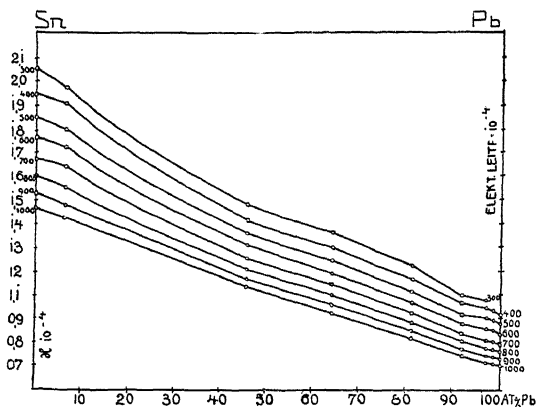



Abb. 315.
Leitvermögen flüssiger Sn–Pb-Legierungen

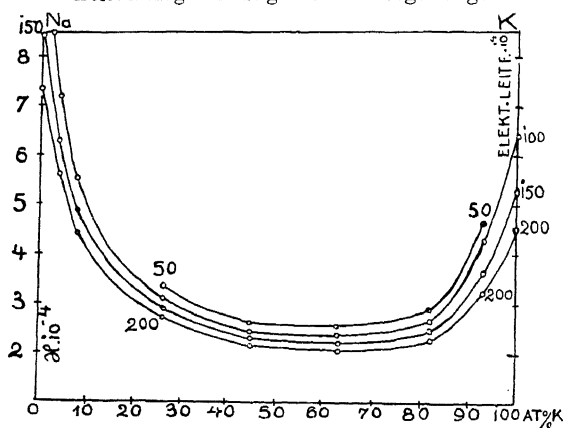



Abb. 316.
Leitvermögen flüssiger Na–K-Legierungen

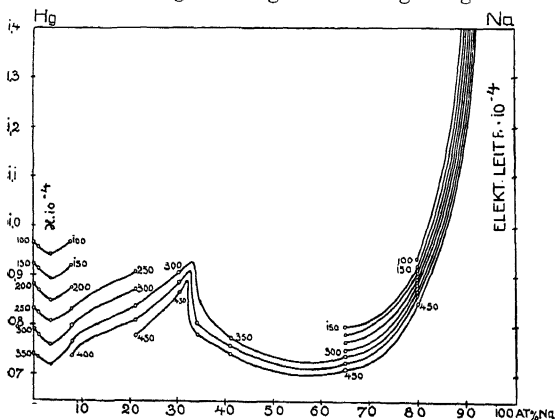



Abb. 317.
Leitvermögen flüssiger Hg–Na-Legierungen

1. Sie ist eine fast lineare, wie bei Mischungen von Sn mit Pb (Abb. 315).

2. Die Isotherme des Leitvermögens ähnelt einer Kettenlinie (Abb. 316).

3. Auf den Isothermen der letzten Art treten sekundäre Maxima und Knicke auf (Abb. 317).

Der Leitfähigkeitsisotherme des K–Na ganz ähnlich ist die des Ni–Cu und Cu–Zn, während auf denen des Cu–Sb, Cu–Al und Cu–Sn noch sekundäre Maxima und Minima oder Knicke auftreten.

Die den Mischkristallreihen eigentümliche Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung findet sich auch bei flüssigen Mischungen wieder, ist also kein spezifisches Charakteristikum der Mischkristalle. Die Abweichungen vom Verlauf einer Kettenlinie können in einigen Fällen mit Verbindungen, die aus den Schmelzen kristalli-

sieren, in Zusammenhang gebracht werden; es gibt aber auch Verbindungen, die sich auf den Leitfähigkeitsisothermen nicht bemerkbar machen, wie $Na_2K$, und andererseits gibt es sekundäre Maxima und Minima, denen keine kristallisierten Verbindungen entsprechen.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung und die des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes verlaufen bei festen Legierungen häufig einander parallel. Das trifft auch für die flüssigen Legierungen zu.

## d) Leitvermögen und Härte

Kurnakow und Mitarbeiter haben die Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Leitvermögens und der Härte, die sie entweder sklerometrisch oder nach dem Verfahren von Hertz-Brinell (S. 107) bestimmten, verfolgt und gefunden, daß die Härte wächst, wenn durch Mischkristallbildung das Leitvermögen abnimmt. Auch die Metallverbindungen haben in der Regel eine größere Härte als ihre Komponenten. Abb. 318 stellt die Linie der Härtezahlen nach Brinell (Linie $SKL_1LMNOPQ$) und die des elektrischen Leitvermögens ($ABCDEFGHI$) für die Mg–Ag-Legierungen dar.[1] Die Felder der aus einer Kristallart, aus Mischkristallen, bestehenden Legierungen sind schraffiert, in den nicht schraffierten Feldern bestehen die Legierungen aus zwei Kristallarten (vgl. auch Abb. 312). Wenn die Härte der beiden Kristallarten nicht sehr verschieden ist, so gibt die Brinellprobe für eine Legierung, die gleiche Volumen

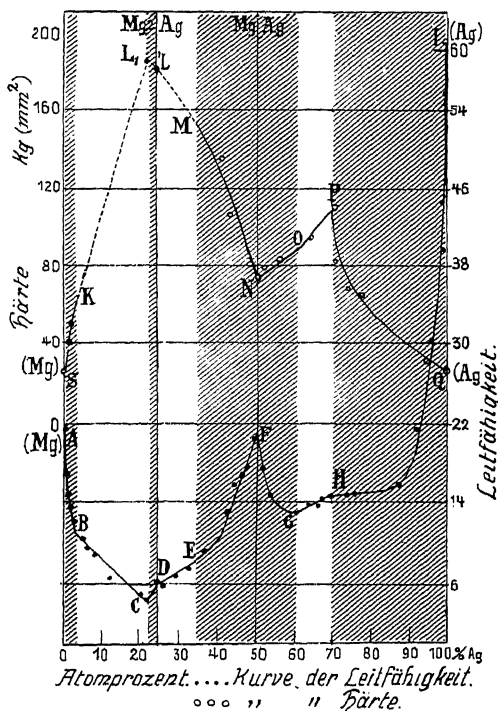



Abb. 318.
Leitfähigkeit und Härte der Mg–Ag-Legierungen

[1]) W. J. Smirnow u. N. S. Kurnakow, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 31.

zweier Kristallarten enthält, angenähert den Mittelwert der Härte beider Kristallarten. Natürlich ist die „Härte" eines solchen Konglomerates undefiniert, da sie sich von einem zum anderen Kristalliten sprungweise ändern muß. Die wahren Härten beider Kristallarten müßten durch zwei der Konzentrationsachse parallel verlaufende Gerade dargestellt werden.

Auch für die Cu–Ag-Legierungen wurde gezeigt, daß die Härte des Ag durch Mischkristallbildung mit Cu und die des Cu durch Mischkristallbildung mit Ag wächst, während das Leitvermögen abnimmt.[1]

Für die Legierungen weicher Metalle (Blei–Indium, Blei–Thallium) konnte der Fließdruck bestimmt werden. Es ergab sich, daß derselbe bei den Pb–In-Legierungen, welche aus einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen bestehen, ein Maximum bei etwa 50 At.-% In hat. Bei der gleichen Konzentration liegt das Minimum der Kurve des Leitvermögens und das der Kurve ihres Temperaturkoeffizienten. Das Indium ist weicher als Blei, und doch wird durch Zusatz von In zu kristallisiertem Pb der Fließdruck des Pb um mehr als das Doppelte erhöht.

Sogar die ersten Zusätze des flüssigen Hg zu Sn, Pb, Zn und Cd erhöhen ihre Härte. Überschreitet der Hg-Zusatz die Konzentration des gesättigten Mischkristalls, so nimmt die Härte schnell ab.[2]

W. Geibel[3]) zeigte, daß die Zugfestigkeit von Drähten aus den Legierungen des Pd und Au, des Pd und Ag und des Pd und Pt, welche sämtlich aus Mischkristallen bestehen, ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 50 At.-% hat, während das Leitvermögen und sein Temperaturkoeffizient ungefähr bei dieser Zusammensetzung ihre minimalen Werte haben.

Ganz allgemein, nicht nur bei metallischen Körpern, scheint durch Aufnahme eines fremden Stoffes der innere Druck in einem Kristall und damit seine Zugfestigkeit, sein Fließdruck und seine Härte zu wachsen. Bezüglich der hierbei auftretenden Änderung des Leitvermögens sind aber die metallisch leitenden Mischkristalle von den elektrolytisch leitenden zu unterscheiden. Bei metallisch leitenden Kristallen wird durch Mischkristallbildung das Leitvermögen verschlechtert, bei Salzen[4] aber verbessert.

---

[1] N. S. Kurnakow, N. Puschin u. N. Senkowsky, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 123.

[2] G. Tammann u. Q. Mansuri, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1922), 65.

[3] W. Geibel, Z. anorg. Chem. **69** (1911), 38; **70** (1911), 240.

[4] A. Benrath, Z. phys. Chem. **64** (1909), 693.

## e) Die Härte und der elektrische Widerstand eutektischer Legierungen

Es wäre zu erwarten, daß sich in einer Legierungsreihe, in der ein Eutektikum auftritt, die Härte und der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf zwei Geraden ändern, die sich bei der eutektischen Zusammensetzung schneiden. Diese Erwartung trifft aber jedenfalls nicht immer zu. Nach P. SALDAU[1]) wachsen die Härte und der elektrische Widerstand in der Nähe der eutektischen Konzentration schneller an, als zu erwarten wäre. In Abb. 319 sind die Brinellhärten, $H$, und der spezifische Widerstand, $\varrho \cdot 10^6$, der Pb–Sn-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in der Nähe der eutektischen Konzentration wiedergegeben. Die Linie 1 der Härte $H$ wurde für die schnell erstarrten Legierungen gefunden, die Linien 2 und 3 für die 2 und 6 Wochen auf 170° erhitzten Legierungen. Mit der Erhitzungszeit sinkt die Härte der Legierungen, die der eutektischen am meisten. Nach sechswöchentlichem Erhitzen bei 170° wurde der Widerstand bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die eutektische Legierung zeichnet sich durch einen erhöhten Widerstand vor den anderen aus.

Abb. 319.
Härten und spezifische Widerstände der Pb–Sn-Legierungen

Für die eutektischen Legierungen von Zn–Sn (86 At.-% Sn), von Au–Zn (34 At.-% Zn) und von Pb–Sb (13 At.-% Sb) wurde ganz ähnliches gefunden, auch in der Reihe der Kohlenstoffstähle ist das perlitische Eutektikum von den benachbarten Legierungen durch eine wenn auch wenig erhöhte Härte und einen etwas erhöhten Widerstand ausgezeichnet. Beim Überschreiten des perlitischen Punktes, 730°, verschwindet diese Anomalie, entsprechend der Umwandlung des Perlits in dem homogenen $\gamma$-Mischkristall.

[1]) P. SALDAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **194** (1930), 1.

Bei der Deutung dieser Erscheinung wäre daran zu denken, daß bei der Kristallisation der feinkörnigen Eutektika mit großer Oberfläche der kleinen Kristalle die Konzentration der gesättigten beiden Mischkristalle des Eutektikums viel leichter sich herstellte als in den primär ausgeschiedenen, derberen Mischkristallen; dadurch werden die Härte und der elektrische Widerstand des Eutektikums erhöht gegenüber den Legierungen, welche außerdem noch größere primär gebildete Kristalle enthalten. Hierzu kommt noch der die Härte erhöhende Einfluß des kleineren Korns im Eutektikum.

Durch längeres Erhitzen sinkt durch Ausscheidung die Härte, am meisten bei der eutektischen Legierung.

Die Struktur der eutektischen Legierungen ändert sich auch bei langem Erhitzen nicht merklich, die Abweichung der Härte und des Widerstandes von der gebrochenen Geraden sind also nicht auf Änderungen der Korngröße zurückzuführen.

## f) Der elektrische Widerstand ternärer Legierungen

In einer metallischen Mischkristallreihe wächst der Widerstand mit den ersten Zusätzen des zweiten Metalls sehr stark, um dann ein flaches Maximum zu erreichen. Wenn beim Zusatz eines dritten Metalls zu der binären Legierung mit dem maximalen Widerstande wiederum eine starke Steigerung des Widerstandes eintreten würde, so wäre diese Tatsache für die Herstellung von Widerstandsdrähten von Bedeutung. Der Zusatz des dritten Metalls scheint aber in der Regel nur eine geringe Änderung des Widerstandes zu bewirken.

Abb. 320.
Spezifische Widerstände der Au–Ag–Cu-Legierungen

Bei den Cu–Ni-Legierungen bewirkt ein Zusatz von 7,4% Mn eine Vergrößerung des Widerstandes, die für die ganze Legierungsreihe angenähert denselben absoluten Betrag hat. Ein Zusatz von 17% Cr zu den Cu–Ni-Legierungen verringert sogar den Widerstand der Cu-reichen Legierung und verdoppelt den der Legierung mit 20% Cu.[1])

[1]) M. A. Hunter u. J. W. Bacon, Trans. Am. Electr. Soc. **33** (1918), 186.

Abb. 320[1]) gibt den Verlauf der Kurven gleichen Widerstandes für die eingehender untersuchten Au–Ag–Cu-Legierungen. Den Kurven sind die spezifischen Widerstände in Ohm, multipliziert mit $10^6$, beigeschrieben. Ein Zusatz von Ag zu der Cu–Au-Legierung maximalen Widerstandes erhöht den Widerstand zuerst nur sehr wenig, und dann verkleinert er ihn. Die Fläche des Widerstandes der Au–Ag–Cu-Legierungen hat ein schwach ausgeprägtes Maximum bei der Zusammensetzung 70,5% Au, 25,2% Cu und 4,3% Ag.

Für den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes gilt eine Fläche, die das Spiegelbild der Fläche des Widerstandes ist.

### g) Die Supraleitfähigkeit von Mischkristallreihen und Verbindungen[2])

In den Mischkristallreihen zweier Supraleiter ändert sich die Temperatur des Eintritts der Supraleitung auf einer Kurve, ähnlich wie die Temperatur des Verschwindens des Ferromagnetismus. Das Temperaturintervall, in dem sich die Supraleitung einstellt, ist bei Mischkristallen größer als bei den Komponenten. In Mischungslücken, in denen die Legierungen aus einem supraleitenden Mischkristall und einer supraleitenden Komponente bestehen, ändert sich die Temperatur des Eintritts der Supraleitung nicht. Als Beispiele hierfür sind die von W. MEISSNER untersuchten Legierungsreihen von In und Pb, welche eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, und die Legierungsreihen Pb und Hg mit einer Mischkristallreihe von 0—35 At.-% Hg, sowie Sn und Tl mit einer Mischkristallreihe von 73—100 At.-% Tl anzuführen.

In den eutektischen Legierungen eines supraleitenden und eines nicht supraleitenden Metalls tritt ebenfalls Supraleitung auf, ein Beweis dafür, daß zwischen den Kristalliten des supraleitenden Metalls metallische Zusammenhänge bestehen.

| Nichtsupraleiter | Supraleiter | | |
|---|---|---|---|
| | Pb<br>7,3 | Sn<br>3,7 | Tl<br>2,5 |
| Bi | 8,8 | 3,8 | — |
| Sb | 6,6 | — | — |
| As | 8,4 | 4,1 | — |
| Cd | — | 3,6 | 2,5 |
| Zn | — | 3,6 | — |
| Ag | 7,2 | — | 2,7 |
| Au | 7,0 | — | 1,9 |

[1]) K. FISCHBECK, Z. anorg. Chem. **125** (1922), 1.

[2]) W. MEISSNER, Metallwirtschaft **10** (1931), 289 u. 310. Zusammenfassung der Resultate der Laboratorien in Leiden, Charlottenburg und Toronto.

Die absoluten Temperaturen des Eintritts der Supraleitung sind an den Plätzen der eutektischen Legierungen der beiden Metalle verzeichnet. Die Bi- und As-haltigen Legierungen werden bei einer etwas höheren Temperatur supraleitend als ihr supraleitendes Metall. Die anderen Nichtsupraleiter beeinflussen die Temperatur des Eintritts der Supraleitung der supraleitenden Komponenten nicht oder erniedrigen sie ein wenig. Der Grund hierfür ist wohl in der Aufnahme des nicht supraleitenden Metalls durch den Supraleiter zu suchen.

Auch bei den intermetallischen Verbindungen ist nicht selten Supraleitung nachgewiesen worden, wie bei $Bi_5Tl_2$ 6,4°, $Sb_2Tl$ 5,2°, SbSn 3,8° und $Na_2Pb_5$ 7,2°.

Schließlich tritt Supraleitung in einem Temperaturintervall auch bei den Sulfiden, Nitriden und Carbiden auf, so beim CuS, TiN, ZnN, WC, MoC, TaC und ZrC.

## h) Das Leitvermögen der Wärme

Das Leitvermögen für Wärme, $\lambda$, und das galvanische Leitvermögen, $\varkappa$, ändern sich bei einer Reihe von Metallen einander parallel. $\frac{\lambda}{\varkappa}$ ist also eine konstante Zahl, die sich mit der Natur des Metalls nur wenig ändert (Gesetz von Wiedemann und Franz). Dementsprechend wäre zu erwarten, daß $\frac{\lambda}{\varkappa}$ sich in einer metallischen Mischkristallreihe nur wenig ändert. Nach den Untersuchungen von F. A. Schulze[1]) trifft das auch angenähert zu, doch nimmt das Wärmeleitvermögen mit wachsender Menge des zugesetzten Metalls nicht so schnell ab wie das elektrische Leitvermögen. Der Quotient $\frac{\lambda}{\varkappa}$ hat also bei mittleren Konzentrationen des Mischkristalls ein Maximum, in dem er den Quotienten für die beiden reinen Metalle um 20—40% übertrifft. F. A. Schulze bestimmte nach einer Methode von Kohlrausch direkt den Quotienten $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für die Legierungen von Pd mit Ag, mit Au und mit Pt, welche lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden.

Würde man eine Reihe von gleichen Stäben aus den Legierungen zweier Metalle, die miteinander eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, in Abständen, entsprechend dem Gehalt an der einen Kom-

[1]) F. A. Schulze, Phys. Ztschr. 12 (1911), 1028.

ponente, einander parallel anordnen, sie mit einer Wachsschicht bedecken und an einem Ende erhitzen, so würden die Stellen, bis zu denen das Wachs abgeschmolzen ist, eine der Kettenlinie ähnliche Kurve bilden.

## 9. Die thermoelektrischen Kräfte der Legierungen

Nach RUDOLFI[1]) zeigen die aus fast reinen Cd- und Zn-Kristalliten bestehenden Legierungen des Cd und Zn eine fast lineare Abhängigkeit ihrer Thermokräfte von der Zusammensetzung. In den Mischkristallreihen Au–Ag und Cu–Ni ist die Abhängigkeit der Thermokräfte gegen Cu oder Ni sehr ähnlich der des elektrischen Leitvermögens, also auch der des Wärmeleitvermögens. Bei den Pd–Au- und Pd–Ag-Legierungen, die ebenfalls lückenlose Reihen von Mischkristallen darstellen, hat GEIBEL[2]) eine ähnliche Abhängigkeit der Thermokraft von der Zusammensetzung der Legierungen gefunden.

Dagegen hat G. BORELIUS[3]) gefunden, daß die Thermokräfte in Abhängigkeit von der Konzentration in Atomprozenten auch eine lineare Abhängigkeit aufweisen können, wie bei der Mischkristallreihe Pd–Pt und der Mischkristallreihe Pd–Cu.

Bei den Legierungen von Bi und Cd, von Sb und Te treten noch nicht geklärte Abnormitäten auf.[4])

Die Abhängigkeit der Thermokraft der Legierungen von Bi und Te für die Temperaturdifferenz 100—20° gegen Cu ist von F. KÖRBER[5]) untersucht worden. Bi und Te bilden die Verbindung $Bi_2Te_3$ mit 48% Te, diese Kristalle vermögen bis zu 8% Bi in sich aufzunehmen, in dieser Mischkristallreihe sinkt die Thermokraft steil ab. Zwischen 40 und 0% Te bestehen die Legierungen aus Bi und $Bi_2Te_3$, dementsprechend ändert sich die Thermokraft fast linear mit der Zusammensetzung, aber nicht auf einer Geraden, welche auf die Thermokraft des Bi geht, sondern auf einen erheblich höheren Wert, weil wohl schon sehr geringe Mengen von Te (unter 0,1%) die Thermokraft des Bi stark erhöhen. Obwohl $Bi_2Te_3$ nicht merkliche Mengen Te löst, fällt die Thermokraft von 48—54% Te ab, um dann erst gegen die des Te anzusteigen.

---

1) E. RUDOLFI, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 65.
2) W. GEIBEL, Z. anorg. Chem. **69** (1911), 38; **70** (1911), 240.
3) G. BORELIUS, Ann. Phys. **53** (1917), 615.
4) W. HAKEN, Ann. Phys. **32** (1910), 291.
5) F. KÖRBER u. U. HASHIMOTO, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 114.

# K. Die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften binärer Legierungen

## 1. Die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien auf metallische Mischkristalle[1])

Läßt man ein chemisches Agens auf einen homogenen binären Mischkristall einwirken, so werden im allgemeinen die beiden Komponenten ungleich stark angegriffen. In den Fällen, wo die eine Komponente vom Agens gar nicht angegriffen wird, zeigt sich eine Schutzwirkung der edleren gegenüber der unedleren Komponente, die bei ganz bestimmten Gehalten an der edleren Komponente einsetzt, derart, daß, je nach dem Agens, dieses nur bis zu einem gewissen Grenzgehalt an der edleren Komponente, der Einwirkungsgrenze, wirkt.

### Cu–Au und Ag–Au-Legierungen

Die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien auf die Mischkristalle des Au mit Cu oder Ag reichen bis zu bestimmten, scharf zu ermittelnden Au-Gehalten, welche, ausgedrückt in Atomprozenten, bei 25 und 50 At.-$^0/_0$ liegen. 25 At.-$^0/_0$ = 0,25 Mol, 50 At.-$^0/_0$ = 0,50 Mol.

Eine Vorbedingung für das Auftreten scharfer Einwirkungsgrenzen ist die, daß die beiden Atomarten im Raumgitter nur um ihre Gitterplätze schwingen und ihre Plätze nicht vertauschen, daß also keine Diffusion im Mischkristall stattfindet. Wenn dieser Bedingung nicht genügt ist, so verschieben sich die Einwirkungsgrenzen mit der Zeit, und besonders mit steigender Temperatur zu höheren Au-Gehalten.

Bei Zimmertemperatur wirken schwache Oxydationsmittel bis zu 0,22 Mol Au auf die Cu–Au-Legierungen. Bei 123$^0$, an der Luft erhitzt, zeigten nach 2 Tagen die Legierungen bis 0,55 Au gelbe Streifen, die mit der Zeit orange wurden. Bei 156$^0$ wird auch die Legierung mit 0,89 Au nach 4 Tagen orange, während die Au-ärmeren die Farben dünner Blättchen durch Verdickung der Oxydschicht auf ihnen durchlaufen. Bei 186$^0$ ist auch die Legierung mit 0,96 Au nach 2 Tagen orange geworden und mit Purpurstreifen bedeckt.

---

[1]) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 1 und „Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung". Leipzig, L. Voss, 1919.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Einwirkung zu höheren Au-Gehalten, weil Cu-Atome an die Oberfläche gelangen und hier oxydiert werden.

Die Einwirkungsgrenze für eine Lösung von $(NH_4)_2S_2$ ist bei 20° eine sehr scharfe und liegt bei $^2/_8$ Mol Au. Bei 104° wirkt $H_2S$ nach 3 Tagen deutlich sogar auf die Legierung mit 0,96 Au ein, sie orange färbend.

Bringt man eine Reihe von Plättchen aus Cu–Au-Legierungen, die nach dem Zusammenschmelzen noch 12 Stunden lang bei 720° im $H_2$-Strom erhitzt waren, in eine starke Lösung von $(NH_4)_2S_2$, so schwärzen sich die Plättchen mit weniger als 0,25 Mol Au, und die Au-reicheren bleiben unverändert auch im Laufe von 4 Jahren. In der folgenden Tabelle sind die relativen Schwärzungen für unpolierte und polierte Plättchen als geschwärzte Bruchteile der Oberfläche angegeben. Die Zahl 0 bedeutet, daß das Plättchen sich nicht verändert, die Zahl 1, daß es ganz schwarz wurde, die Dezimalbrüche bedeuten die Zwischenstufen.

Relative Schwärzung
der 12 Stunden bei 720° getemperten Plättchen in $(NH_4)_2S_2$-Lösung

Unpolierte Plättchen

| Nach | 0,230 | 0,240 | 0,245 | 0,255 | 0,260 | 0,270 Mol Au |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Stunde | 0,3 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 Tage | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 Tagen | 0,99 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 „ | 0,99 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 80 „ | 0,99 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 Monaten | 1,0 | 1,0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 |

Polierte Plättchen

| Nach | 0,230 | 0,240 | 0,245 | 0,255 | 0,260 | 0,270 Mol Au |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Stunde | 0,99 | 0,7 | 0,5 | 0 | 0 | 0 |
| 1 Tage | 1,0 | 0,95 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 5 Tagen | 1,0 | 0,98 | 0,95 | violett | 0 | 0 |
| 30 „ | 1,0 | 0,99 | 0,95 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| 80 „ | 1,0 | 1,0 | 0,95 | 0,3 | 0,2 | 0 |
| 20 Monaten | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0 |

Die Grenze der Schwärzung der unpolierten Plättchen liegt zwischen 0,245 und 0,255 Mol Au; bei den polierten ändert sie sich mit der Zeit von 0,245—0,255 auf 0,260—0,270 Mol Au nach 2- und 20monatiger Einwirkung.

Es ist sehr auffallend, daß die Schwärzungsgrenze der Plättchen mit natürlicher Oberfläche nach 2monatiger Einwirkung nicht zwischen 0,245 und 0,255 Mol Au, sondern bei einem ein wenig kleineren Au-Gehalt liegt. Es lag die Vermutung nahe, daß dieser Umstand durch einen zufälligen zu hohen Au-Gehalt des Plättchens

bedingt war. Das trifft auch zu, denn Stücke aus demselben Walzstreifen mit 0,245 Au verhielten sich in derselben Lösung ziemlich verschieden. Einige blieben längere Zeit ungeschwärzt, während andere sich schneller schwärzten; mit der Konzentration der Lösung nimmt die Schwärzungsgeschwindigkeit zu.

Tritt bei sinkendem Au-Gehalt die Schwärzung der Plättchen mit natürlicher Oberfläche ein, so ist sie nicht durch eine sehr dünne, gleichmäßige Kupfersulfidschicht hervorgerufen, hauchartig, sondern erscheint in Form intensiver Flecken, was auf Cu-reichere Stellen deutet.

In dieser Weise wurden für eine Reihe chemischer Agenzien die Einwirkungsgrenzen bestimmt.

| Agens Lösungen von | Einwirkungsgrenzen auf Cu–Au-Mischkristalle | Einwirkungsgrenzen auf Ag–Au-Mischkristalle |
|---|---|---|
| $PdCl_2$ | 0,245—0,255 Mol Au | |
| $Pd(NO_3)_2$ | | 0,245—0,255 Mol Au |
| $PtCl_2$ | 0,245—0,255 „ „ | 0,245—2,55 „ „ |
| $(NH_4)_2S_2$ | 0,245—0,255 „ „ | >0,32 „ „ |
| $Na_2S_2$ | | 0,27—0,32 „ „ |
| $Na_2S$ | 0,22 „ „ | 0,27 „ „ |
| Schwefel in $CS_2$ | 0,22 „ „ | |
| $Na_2Se_2$ | 0,245—0,255 „ „ | >0,27 „ „ |
| Pikrinsäure | 0,22 „ „ | |
| Alkalische Lösung von weinsaurem Natron | 0,22 „ „ | |
| $AuCl_3$ | | 0,495—0,505 „ „ |
| $H_2CrO_4$ | | 0,492 „ „ |
| $HMnO_4$ | | 0,495—0,505 „ „ |
| $HNO_3$ | | 0,480—0,490 „ „ |
| HgCl | keine | |
| $HgNO_3$ | keine | |
| $HgCl_2$ | Hg-Fällung 0,24 „ „ | |
| $Hg(NO_3)_2$ | keine | |
| Silbersalze | 0,08—0,15 „ „ | |

Bei der Einwirkung von $(NH_4)_2S_2$ auf die Ag–Au-Legierungen geht die Schwärzung bis zu einem Au-Gehalt von 0,32 Mol Au vor sich; die normale Grenze von $^2/_8$ Mol Au wird hier überschritten, und bei der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel auf die Cu–Au-Legierungen wird sie nicht ganz erreicht. Agenzien, deren Moleküle bei ihrer Einwirkung 2 Cu- oder Ag-Atome erfassen, wie schwefelhaltige Lösungen oder schwache Oxydationsmittel, oder Lösungen von $PdCl_2$ oder $PtCl_2$, wirken bis zur Grenze $^2/_8$ Mol Au. Die Agenzien, welche nur eines Cu- oder Ag-Atomes bedürfen, wie eine Lösung von $AuCl_3$, welche auch AuCl enthält, und die starken Oxydationsmittel, wirken bis zur Grenze von 0,500 Mol Au ein. Eine ganz auffallende Einwirkungsgrenze auf die Cu–Au-Legierungen

hat die Ag-Fällung aus Silbersalzen; sie liegt bei etwa $^1/_8$ Mol Au. Schließlich wird Hg aus seinen Salzen durch alle Cu–Au-Legierungen, auch von der mit 99% Au, gefällt; nur reines Au fällt nicht. Dieses abnorme Verhalten wird dadurch bedingt, daß die Cu-Atome der Oberfläche Hg fällen, und dieses, indem es sich mit dem Au verbindet, Lücken in den Gitterbau reißt, wodurch tiefer liegende Cu-Atome zur Wirkung kommen.

### Die Mischkristallreihe Fe–Si

Die Lösungen folgender Salze wirken bis 0,25 Mol Si (0,241 bis 0,261 Si) auf die Fe–Si-Mischkristalle: $CuSO_4$, $Hg(CN)_2$, $AuCl_3$, $PbCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, $J_2$ und $(NH_4)_2MoO_4$. Die Lösungen der starken Oxydationsmittel Chromsäure, Übermangansäure und Pikrinsäure wirken nicht ganz bis zu dieser Grenze.

Die Lösungen von HCl, $H_2SO_4$, $Ag_2SO_4$ und $HgCl_2$ wirken auf die Mischkristalle der ganzen Reihe von 0,0—0,33 Mol Si ein. Die Lösungen von Nitraten, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ und $HNO_3$, bewirken Passivität des Fe.

Es ist sehr auffallend, daß die Mischkristalle mit mehr als 0,25 Si aus Säuren Wasserstoff entwickeln und Ag fällen, während sie Au, Hg und Cu nicht fällen.

### Die Mischkristallreihe Eisen–Vanadin

Da V in der Spannungsreihe zwischen Cu und H steht, so sollten die Fe-reicheren Mischkristalle die Metalle, die zwischen Fe und V in der Spannungsreihe stehen, fällen, während die V-reicheren Mischkristalle sie nicht fällen sollten. Diese Metalle sind: Sn, Sb, Pb, Tl und Cd. Das trifft auch in der Hauptsache zu, sofern nicht durch Nebenreaktionen Störungen eintreten. Die Einwirkungsgrenze auf die Fe–V-Reihe liegt bei 0,5 Mol V (zwischen 0,43 und 0,54 Mol V).

### Die Reihe Mn–Ag

Die gewalzten Plättchen mit 0,26 und 0,28 Mn fällten aus Lösungen von $Ag_2SO_4$, $AgNO_3$, Kupferacetat, $PbCl_2$, $Tl_2SO_4$, $CdSO_4$ und $ZnSO_4$ die gelösten Metalle, dagegen fällten die Legierungen mit 0,22 und 0,24 Mol Mn diese Metalle nicht.[1]) Wasserstoff wurde von den Legierungen mit 0,22 und 0,24 Mn nicht entwickelt, dagegen, wenn auch wenig, von den Legierungen mit 0,26 und 0,28 Mn.

---

[1]) P. Siebe, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 174.

Die Einwirkung auf die harten Plättchen war von der auf die weichen nicht wesentlich verschieden. Die Einwirkungsgrenze liegt bei 0,25 ± 0,01 Mol Mn oder 0,75 Mol Ag.

### Die Reihe Mg–Ag

Die Legierung mit 0,10 Mol Mg fällt Ag aus den Lösungen seines Nitrates und Sulfates nicht, während die mit 0,15 Mg sehr langsam und die mit 0,20 und 0,28 Mg schneller Ag fällen. Die Metalle, die in der Spannungsreihe zwischen Ag und Mg stehen, werden von der Mischkristallreihe Mg–Ag von 0,0—0,28 Mol Mg nicht gefällt, wohl aber von der Reihe von 0,38—0,65 Mg.

### Die Reihe Cu–Ni[1]

Schwache Oxydationsmittel, wie Luftsauerstoff in Natronlauge oder eine alkalische Lösung von $H_2O_2$, wirken bis zur Grenze 0,25 Ni (0,24—0,26 Ni). Die Einwirkung einer Lösung von $K_2S_2$ überschreitet diese Grenze; ihre Einwirkungsgrenze liegt zwischen 0,32 und 0,34 Mol Ni.

### Die Reihe Cu–Pd

Die Einwirkungsgrenzen folgender Agenzien auf die harten und auf die weichen Cu–Pd-Legierungen gibt folgende Zusammenstellung.[2] Die Einwirkungsgrenzen liegen zwischen den angegebenen Molenbrüchen des Pd.

| Lösungen von | Einwirkungsgrenzen auf Cu–Pd-Legierungen | |
|---|---|---|
| | hart | weich |
| | 0,20—0,22 | 0,20—0,22 Pd |
| $(NH_4)_2S_2$ | 0,20—0,22 | 0,20—0,28 „ |
| KOH oder NaOH | | 0,22—0,28 „ |
| Pikrinsäure | | 0,22—0,28 „ |
| $PdCl_2$ | 0,22—0,28 | |
| $Ag_2SO_4$ | 0,20—0,22 | 0,22—0,28 „ |
| $HgNO_3$ | 0,22—0,28 | |
| $HgCl_2$ | 0,22—0,28 | |

### Die Mischkristallreihen des Pt mit Ni, Cu und Ag[3]

Diese Legierungen wurden durch Erhitzen der Mischungen ihrer feinverteilten Komponenten oder durch Erhitzen von $2(NH_4Cl) \cdot PtCl_4$ mit AgCl oder CuO im $H_2$ hergestellt und durch längeres Erhitzen homogenisiert.

[1] L. Nowack, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920), 1.
[2] L. Nowack, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920), 12.
[3] G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 61.

Bei den Mischkristallen von Pt mit Ni liegen die scharfen Einwirkungsgrenzen für die Lösungen der unten angegebenen Agenzien bei 0,25 Mol Pt, bei den mit Cu wird diese Grenze ein wenig überschritten und bei den mit Ag recht erheblich.

| Lösung von | Pt–Ni | Pt–Cu | Pt–Ag |
|---|---|---|---|
| $PdCl_2$ | 0,25 | 0,30 | >0,35 |
| $AuCl_3$ | 0,25 | 0,32 | >0,35 |
| $HNO_3$ | 0,26 | 0,32 | >0,35 |
| $HgNO_3$ | 0,24 | 0,27 | — |

### Die Reihe Mg–Cd[1])

Mg löst sich in Methylalkohol unter $H_2$-Entwicklung, Cd wird vom Methylalkohol nicht angegriffen. Eine ätherische Lösung von $C_2H_5J$ wirkt auf Mg, nicht aber auf Cd. Dementsprechend wirken beide Agenzien auf die Mischkristalle von 0—0,25 Cd ein, auf die Cd-reicheren aber nicht.

## 2. Die Löslichkeit von Wasserstoff in den Legierungen des Pd mit Au, Ag und Cu

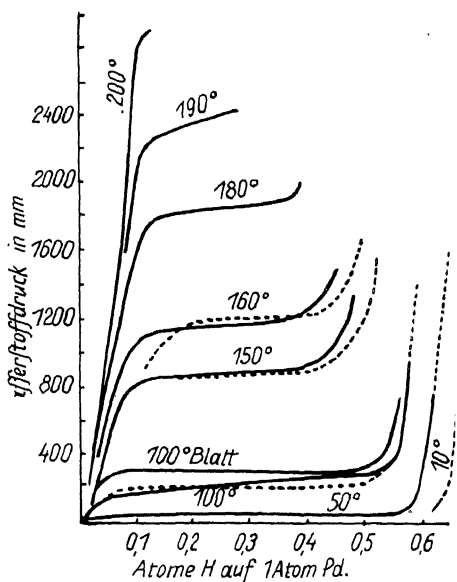
Die Frage nach dem Zustande des im Pd gelösten $H_2$ ist vielfach erörtert worden. Auf Grundlage der von Bakhuis Roozeboom und Hoitsema[2]) bestimmten Abhängigkeit des $H_2$-Druckes von der Konzentration des absorbierten $H_2$ darf man sich folgende Vorstellungen über den Zustand des gelösten $H_2$ bilden. Aus diesem Diagramm für feinverteiltes Pd (Abb. 321) ist ersichtlich, daß in einem gewissen Konzentrationsintervall der Druck bei tieferen Temperaturen von der Konzentration nicht unabhängig ist und daß derselbe erst in der Nähe der

Hoitsema ------ Roozeboom

Abb. 321.
Löslichkeit von $H_2$ in Pd

[1]) C. Kröger, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1928), 27.
[2]) C. Hoitsema, Z. phys. Chem. 17 (1895), 1.

Konzentration 0,5 H auf 1 Pd zu steigen beginnt. Beim regulinischen, dichten Pd liegt dieser Druck noch näher bei diesem $H_2$-Gehalt. Diese Konzentration entspricht der Bildung einer leicht dissoziierenden Verbindung $Pd_2H$, deren Menge mit wachsender Temperatur schnell abnimmt. Die Bildung zweier gesättigter Pd–H-Mischkristalle, deren Zusammensetzung mit der Temperatur sich schnell ändert und den Konzentrationen der beiden stark gekrümmten Kurvenstücke entsprechen könnte, ist wegen der Krümmung dieser Kurventeile und wegen des deutlichen Ansteigens der Kurven zwischen diesen beiden Teilen unwahrscheinlich. Auch ist der Beweis, daß in diesem Gebiete das dichte Pd aus zwei Kristallarten besteht, nicht erbracht worden.

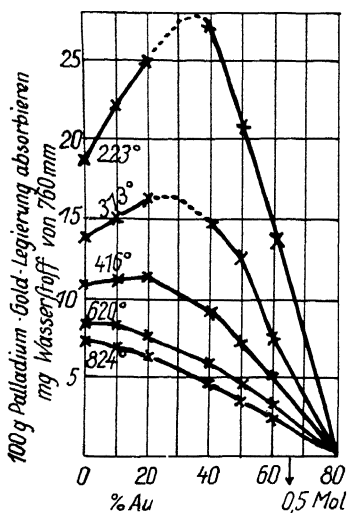



Abb. 322.
$H_2$-Löslichkeit in Pd–Au-Legierungen

Bei kleinen Konzentrationen des Wasserstoffs im Pd wächst der Druck angenähert dem Quadrate der Konzentration. Hieraus würde folgen, daß der Wasserstoff als Atom im Pd gelöst ist. Dem aber steht gegenüber, daß bei der Absorption des Wasserstoffs nicht eine große Wärmeabsorption infolge der Dissoziation der $H_2$-Moleküle in Atome bei geringer Bildungswärme der lockeren Verbindung $Pd_2H$ beobachtet wird, sondern eine geringe Wärmeentwicklung. Auch ist die Absorption und Entwicklung des Wasserstoffs nicht ein reversibler Prozeß. Es wäre nach den Dimensionen der Wasserstoffmoleküle und den der rhombischen Maschen der Oktaedernetzebenen des Pd auch möglich, daß die Moleküle diese Maschen passieren können, sich also im Pd-Gitter frei bewegen.[1])

Bei der $H_2$-Absorption bis zur Sättigungsgrenze, wobei das 860fache Volumen des Pd absorbiert wird, nimmt das Volumen des Pd um nur etwa 2% zu. Der Gitterparameter des Pd ändert sich also hierbei nur wenig.

Die Löslichkeit des kathodisch entwickelten Wasserstoffs in den Pd–Au-Mischkristallen wird bei 0,52 Mol Au Null.[2]) Die Löslichkeit

[1]) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 396.
[2]) A. J. BERRY, Journ. chem. Soc. 99 I (1911), 463.

des Wasserstoffs in den Pd–Au-Legierungen bei höheren Temperaturen zwischen 223 und 824° gibt Abb. 322 wieder.[1]) Da in diesem Temperaturintervall in den Pd–Au-Mischkristallen schon erheblicher Platzwechsel vorhanden sein wird, so wird die Löslichkeit des $H_2$ auch über 0,5 Mol Au gleich 65% Au noch merkliche Beträge aufweisen müssen.

Abb. 323.
$H_2$-Löslichkeit in Pd–Ag-Legierungen

Die Löslichkeit des $H_2$ in den Pd–Ag-Legierungen gibt das Diagramm von SIEVERTS (Abb. 323) wieder. Dem Molenbruch 0,5 Ag entsprechen 49,7% Ag. Man sieht, daß bei Temperaturen über 200° die Löslichkeit in den Legierungen mit mehr als 50% Ag eine ziemlich erhebliche ist, daß sie aber unterhalb 200° in der Legierung mit 50% Ag schon nicht mehr merklich ist.

Bei Temperaturen unter 138°, bei 100° und 10°, wird das Maximum nach Bestimmungen von L. NOWACK[2]) wieder flacher, und die Löslichkeit des Wasserstoffes wird Null, wenn bei 100° der Pd-Gehalt von 0,506 Mol und bei 15° der von 0,503 Mol überschritten wird. Bei den Cu–Pd-Legierungen liegen bei 15—100° die Verhältnisse ähnlich wie bei den Au–Pd-Legierungen. Die Löslichkeit des Wasserstoffes in den Cu–Pd-Mischkristallen wird bei 15° bei 0,485 Pd gleich Null und bei 100° bei 0,500 Pd.

## 3. Das elektrochemische Verhalten der Legierungen von Au mit Cu oder Ag[3])

Elektrolysiert man eine Lösung von $CuSO_4$ zwischen zwei Cu-Elektroden, so entwickelt sich an der Anode kein Sauerstoff. Ersetzt man die Cu-Anode durch Cu–Au-Legierungen, so entwickeln sich in gleichen Zeiten bei gleichen Stromstärken an den Legierungen von 1,0—0,284 Mol Au gleiche Volumen Sauerstoff, und an den

[1]) A. SIEVERTS, Z. anorg. Chem. 92 (1915), 329.
[2]) L. NOWACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 12.
[3]) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 233.

Legierungen von 0,26—0 Mol Au entwickelt sich kein Gas. An den Ag–Au-Legierungen ist diese Grenze zu etwas höheren Au-Gehalten verschoben und liegt zwischen 0,354 und 0,402 Mol Au.

Die Stromspannungskurven für $CuSO_4$-Lösung zwischen einer Cu-Kathode und Anoden, die aus Cu–Au-Legierungen bestehen, sind von 1,0—0,30 Au unter sich gleich, die Zersetzungsspannung liegt zwischen 1,40 und 1,50 Volt. Mit abnehmendem Au-Gehalt sinkt die Zersetzungsspannung. Auf der Stromspannungskurve der Legierung mit 0,28 Au sind zwei Zersetzungsspannungen vorhanden: das erste beschleunigte Anwachsen der Stromstärke liegt bei 0,80 Volt, das zweite bei etwa 1,3 Volt. Diese Legierung verhält sich also bei höheren Stromdichten dem Au sehr ähnlich, und bei kleineren schließt sie sich der Reihe mit abnehmenden Zersetzungsspannungen an. Von 1,0—0,28 Au entwickelt sich an diesen Anoden Sauerstoff, womit im Einklang steht, daß die Stromspannungskurven derselben mit der des Au identisch sind.

Abb. 324.
Elektrochemische Spannungen an Cu–Au-Legierungen

Derselbe Parallelismus ergibt sich für die Sauerstoffentwicklung und die Spannungskurven an Anoden aus Ag–Au-Legierungen.

Die Grenzen der Sauerstoffentwicklung und der Zersetzungsspannungen unterscheiden sich wesentlich von den folgenden. Schaltet man die Au–Cu-Legierungen gegen eine Cu-Kathode in der Lösung eines Cu-Salzes und bestimmt die Spannungen, bei denen ein stärkerer und länger andauernder Polarisationsstrom eben auftritt, so findet man, daß diese Spannung von 1,0—0,5 Mol Au 1,40 Volt beträgt und dann mit abnehmendem Au-Gehalt abnimmt. Bei den Ag–Au-Legierungen findet man dasselbe, nur beträgt hier die unveränderliche Spannung zwischen 1,0 und 0,5 Mol Au 0,73 Volt. In Abb. 324 sind diese Resultate für die Cu–Au-Legierungen zusammengestellt. Die Linie 1 gibt die Spannungen des beginnenden Gegenstromes. Die Linie 2 gibt die bei gleichen Stromstärken entwickelten $O_2$-Volumen, die bei Cu-reicheren Legierungen Null betragen. Die Linie 3 bezieht sich auf die Zersetzungsspannungen, und die Linie 4 auf die Spannungen, bei denen die $O_2$-Entwicklung

beginnt. Der Vorgang, der den beginnenden Gegenstrom verursacht, muß also von dem, der die Zersetzungsspannung bestimmt, verschieden sein, da beide Arten von Spannungen in verschiedener Weise vom Au-Gehalt der Anoden abhängen.[1])

## 4. Die Extraktion der Cu–Au- und Ag–Au-Legierungen mit Salpetersäure

Bezeichnet man mit $\alpha$ den Quotienten aus der extrahierten Menge des löslichen Stoffes, dividiert durch die in der Legierung vorhandene Menge dieses Stoffes, so kann $\alpha$ sich zwischen 1 und 0 ändern. Wenn $\alpha = 1$ ist, so wird die ganze vorhandene Menge des löslichen Stoffes extrahiert, ist $\alpha = 0$, so wird der lösliche Stoff durch den unlöslichen vollständig geschützt. Die Cu-Mengen, die aus harten Cu–Au-Legierungen durch kochende Salpetersäure (Dichte 1,3) bei 115° extrahiert werden, gibt die ausgezogene Linie in Abb. 325 wieder, die Kreise beziehen sich auf weiche Legierungen. Vom Au-Gehalt 1,0—0,50 Mol Au werden nicht merkliche Mengen den Legierungen entzogen; vom Au-Gehalt 0,50—0,3 Mol Au wächst $\alpha$ fast linear mit abnehmendem Au-Gehalt, und von etwa 0,3—0 Mol Au wird die ganze in den Legierungen vorhandene Menge von Cu oder Ag gelöst.

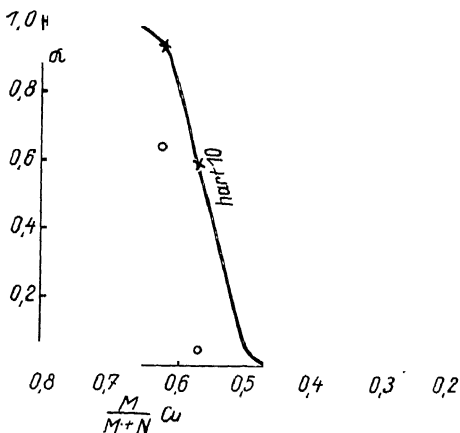



Abb. 325.
Einwirkungsgrenzen von $HNO_3$ auf harte und weiche Cu–Au-Legierungen

Bei Wiederholung dieser Versuche, bei denen die Gewichtsabnahmen der Legierungsplättchen nach Behandlung mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure auf der Mikrowaage mit einem Fehler von 0,007 mg bestimmt wurden, ergaben sich folgende Resultate.[2])

Salpetersäure (Dichte 1,3) wirkt bei 100° weder auf Au noch auf die Ag–Au-Legierungen bis 0,50 Mol Au ein. Wird dieser Au-Gehalt

[1]) Über die Gründe hierfür ist nachzulesen: G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **112** (1920), 233.

[2]) G. Tammann u. E. Brauns, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 209.

um je 0,01 Mol unterschritten, so nimmt der Gewichtsverlust nach einer Exponentialfunktion zu.

Salpetersäure (Dichte 1,5) löst schon bei 20⁰ merkliche Mengen von Au, in 2 Tagen 0,28 mg von 10 $cm^2$ des Au-Plättchens, daher wirkt sie auch auf die Au-reichen Legierungen.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure (Dichte 1,3) bei 100⁰ auf die Ag–Au-Legierungen mit 0,49 und 0,48 Mol Au nehmen die Gewichtsverluste bei aufeinanderfolgenden Behandlungen schnell ab, was auf die Bildung einer zusammenhängenden Au-reichen Oberflächenschicht weist.

Bei der Einwirkung konzentrierter, zuvor aufgekochter Schwefelsäure bei 100⁰ liegen die Gewichtsverluste des Au und seiner Legierungen mit Ag bis 0,25 Mol Au innerhalb der Wägungsfehler. Erst die Legierung mit 0,25 Mol Au verliert merklich an Gewicht, wobei die Gewichtsabnahmen mit der Zahl der Behandlungen abnehmen, es bildet sich auch hier eine Au-reichere Oberfläche. Bei höheren Temperaturen, von 150⁰ an, verlieren auch die Au-reichen Legierungen bei der Behandlung mit Schwefelsäure an Gewicht, mit der Zahl der Behandlungen ändern sich die Gewichtsverluste auf Parabeln, weil durch den Platzwechsel beider Atomarten die unedleren Atome an die Oberfläche gelangen und aufgelöst werden.

Übersicht der Einwirkungsgrenzen

| Komponenten der Mischkristallreihe | Einwirkungsgrenzen | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag–Au | | $^2/_8$ | $^4/_8$ | | | Mol Au |
| Cu–Au | $^1/_8$ | $^2/_8$ | $^4/_8$ | | | Mol Au |
| Fe–V | | | $^4/_8$ | | | Mol V |
| Fe–Si | | $^2/_8$ | | | | Mol Si |
| Mn–Ag | | | | $^6/_8$ | | Mol Ag |
| Mg–Ag | | | | | $^7/_8$ | Mol Ag |
| Zn–Ag | | $^2/_8$ | | | | Mol Ag |
| Zn–Au | | | $^4/_8$ | | | Mol Au |
| Pd–Au | | | $^4/_8$ | | | Mol Pd |
| Pd–Ag | | | $^4/_8$ | | | Mol Pd |
| Pd–Cu | | $^2/_8$ | $^4/_8$ | | | Mol Pd |
| Pt–Ni | | $^2/_8$ | | | | Mol Pt |
| Cd–Mg | | $^2/_8$ | | | | Mol Cd |

Nicht für alle Agenzien liegen die Einwirkungsgrenzen genau bei Vielfachen von $^1/_8$ Mol des inaktiven Metalls. Die Einwirkung einiger überschreitet ein wenig die Grenze, wie die von schwefel- und selenhaltigen Agenzien auf die Ag–Au-Mischkristalle. Die Einwirkung anderer erreicht diese Grenze nicht ganz, wie die schwacher Oxydationsmittel auf Cu–Au-Mischkristalle.

## 5. Die Verteilung zweier Atomarten im Raumgitter und ihre Beziehung zu den Einwirkungsgrenzen

Wenn die Verteilung zweier Atomarten in einem Raumgitter nur vom Zufall beherrscht wird, wenn sie also eine ganz ungeordnete ist, so kann man auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung angeben, welcher Bruchteil der löslichen Atomart in den verschiedenen Mischungen ungeschützt ist und daher gelöst wird. Zu diesem Zwecke denkt man sich den ganzen Atomhaufen in Bezirke von $s$ Atomen zerteilt und fragt nach der Wahrscheinlichkeit, die für Schutzstellungen eines löslichen Atomes in diesen Bezirken besteht. Man erhält dann eine Formel[1]), mit der man die $\alpha$-Werte für verschiedene $s$-Werte berechnen kann. Diese lautet

$$\sum w = p^{s-1} q + p^{2s-4} q^2 + p^{3s-7} q^3 \ldots ,$$

$$\alpha = q - \Sigma w$$

Abb. 326.
Einwirkungsgrenzen

$\Sigma w$ gibt die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Schutzstellungen der edleren um die unedleren Atome für den Molenbruch $p$ des edleren Metalls, $q$ ist der Molenbruch des unedleren Metalls und gleich $1 - p$. $s - 1$ ist die Anzahl der edleren Atome, die ein unedleres schützen. Trägt man die $\alpha$-Werte in Abhängigkeit vom Molenbruch auf, so erhält man die Kurven $s = 6$ und $s = 5$ in Abb. 326. Wenn also ein lösliches Atom durch 5 oder 4 unlösliche geschützt wird, so wird $\alpha$ (die extrahierte Menge, dividiert durch die Menge des löslichen Stoffes) in der durch die Kurven $s = 6$ oder $s = 5$ angegebenen Weise vom Molenbruch abhängen. Man sieht, daß die Schutzwirkung auf die löslichen Atome eine recht schwache ist, daß sie naturgemäß

[1]) G. Tammann, Chemische und galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen. Leipzig, L. Voss. 1919. S. 12 und Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1920), 12.

kontinuierlich mit wachsendem Gehalt an der unlöslichen Komponente wächst, und daß die Schutzwirkung langsam abnimmt, je mehr unlösliche Atome zum Schutze eines löslichen nötig sind.

Es entsteht die Frage, welche regelmäßigen Verteilungen zweier Atomarten im Raumgitter es gibt, und ob diese eine Deutung des chemischen Verhaltens metallischer Mischkristalle zulassen. Extraktionskurven, wie die berechneten, findet man bei binären Gläsern, $SiO_2 + B_2O_3$, in denen die Moleküle der löslichen und der unlöslichen Komponente regellos im Raume und regellos untereinander angeordnet sind.

Vergleicht man mit diesen Extraktionskurven die gebrochene Linie der Cu–Au- oder Ag–Au-Legierungen, so sieht man, daß sie einen ganz anderen Charakter haben. Wären die Au- und Cu-Atome nach der Theorie des Zufalls im Gitter verteilt, so wäre eine viel geringere Schutzwirkung zu erwarten, als sie in der Tat bei den Legierungen zwischen 0,5 und 0,7 Mol Au festgestellt ist, auch könnten bei einer ungeordneten Atomverteilung im Gitter keine scharfen Einwirkungsgrenzen auftreten, die unbeschränkt lange bestehen bleiben.

## 6. Die regelmäßigen Verteilungen zweier Atomarten im Raumgitter

Bei der Ausscheidung eines Mischkristalls aus seiner Schmelze haben die beiden Atomarten, die in der Schmelze in jedem Moment in dreifacher Weise ungeordnet sind, indem sowohl betreffs der Differenzen ihrer Raumkoordinaten als auch betreffs ihrer Verteilung und Orientierung vollkommene Unordnung herrscht, sich in ihr Raumgitter zu begeben und sich hierbei außerdem noch regelmäßig zu ordnen und zu orientieren.

Wenn auch die Atome im ersten Moment bei schnellerer Kristallisation nicht diesen Forderungen genügen können, sondern zuerst in ziemlich regelloser Verteilung die Punkte ihres Gitters besetzen, so besteht doch bei Temperaturen in der Nähe des Endes der Kristallisation Diffusion in den Mischkristallen: die beiden Atomarten sind imstande, ihre Plätze zu wechseln, wodurch alle Fehler in der regelmäßigen Atomverteilung im Gitter korrigiert werden können. Allerdings wird infolge dieses Platzwechsels die regelmäßige Verteilung in einzelnen Bezirken beständig gestört werden, sie wird sich aber auch sehr bald wiederherstellen. Die momentane Verteilung beider Atomarten wird also um die fehlerlose, regelmäßige, schwanken.

Mit abnehmender Temperatur werden diese Schwankungen an Zahl abnehmen und schließlich, wenn der Platzwechsel beider Atomarten aufhört, verschwinden.

Daß bei 20° der Platzwechsel beider Atomarten praktisch für Mischkristalle, deren Schmelzintervalle bei hohen Temperaturen liegen, verschwindet, folgt daraus, daß die Einwirkungsgrenzen solcher Mischkristalle wochen- und jahrelang sich nicht zu höheren Konzentrationen der inaktiven Atomart verschieben.

Nach der Abkühlung eines Mischkristalls, in dem sich bei hoher Temperatur die regelmäßige Verteilung beider Atomarten im wesentlichen hergestellt hat, kann also eine sehr regelmäßige Verteilung ohne merkliche Schwankungen dauernd bestehen.

Der regelmäßigen Verteilungen zweier Atomarten in einem Raumgitter gibt es sehr viele, die man in folgende Gruppen teilen kann:

1. Regelmäßige Verteilungen, welche der Symmetrie des Gitters und der bestmöglichen Durchmischung beider Atomarten widersprechen.

2. Regelmäßige Verteilungen beider Atomarten, welche dem Gitter eine ihm fremde Symmetrie aufprägen, aber der bestmöglichen Durchmischung beider Atomarten entsprechen (kubische Kristalle mit anormaler Doppelbrechung).

3. Regelmäßige Verteilungen, welche der Symmetrie der Gitter entsprechen, nicht aber der bestmöglichen Durchmischung beider Atomarten.

4. Regelmäßige Verteilungen, welche sowohl der Gittersymmetrie als auch der bestmöglichen Durchmischung entsprechen.

Diese Verteilung ist als die stabilste vor den anderen ausgezeichnet und bedarf einer kurzen Bezeichnung. Man darf sie die normale nennen.

Die normalen Verteilungen verschiedener Mischungsverhältnisse (Molenbrüche) können hergestellt werden, indem man eine Anzahl der Teilgitter des Gesamtgitters mit einer Atomart besetzt, den Rest mit der anderen.

Das kubisch-flächenzentrierte Gitter $(14\text{-Pg})_a$ besteht aus folgenden ineinandergestellten Teilgittern.

| Zahl der Teilgitter | Art der Teilgitter |
|---|---|
| 4 | einfach kubisches Gitter, Parameter $a$ $(8\text{-Pg})_a$ |
| 8 | flächenzentriertes Gitter, Paramaeter $2a$ $(14\text{-Pg})_{2a}$ |
| 16 | raumzentriertes Gitter, Parameter $2a$ $(9\text{-Pg})_{2a}$ |
| 32 | einfaches kubisches Gitter, Parameter $2a$ $(8\text{-Pg})_{2a}$ |
| 64 | flächenzentriertes Gitter, Parameter $4a$ $(14\text{-Pg})_{4a}$ |

Die normalen Verteilungen für die Molenbrüche $p = \frac{m}{8}$

Besetzt man eines der 4 Teilgitter $(8\text{-Pg})_a$ mit $A$-Atomen, die anderen drei mit $B$-Atomen, so hat man die normale Verteilung beider Atomarten für $p = \frac{2}{8}$. Besetzt man eines der 8 Teilgitter

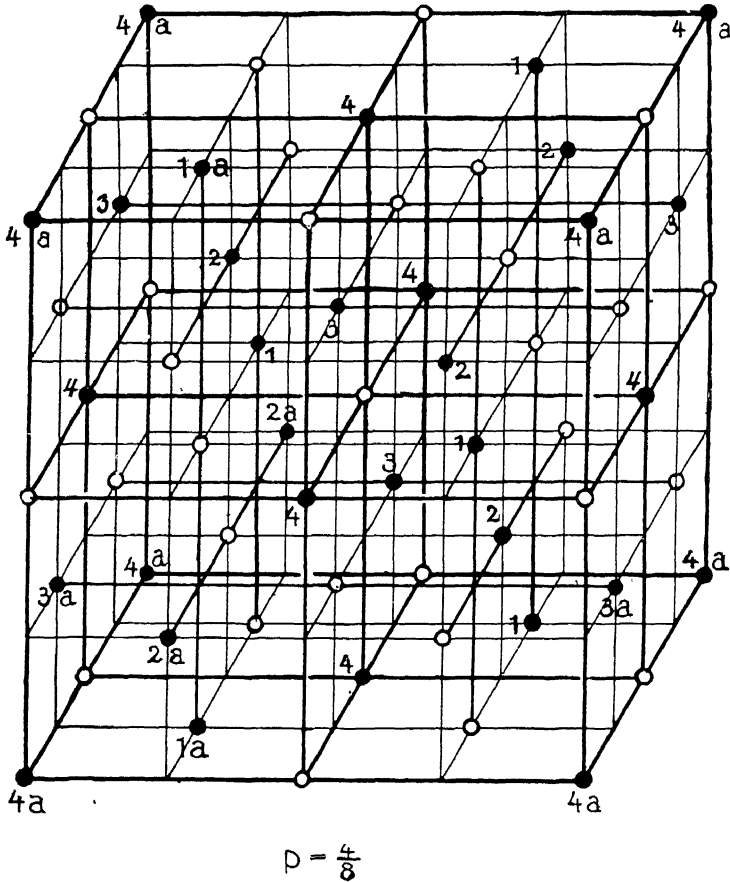



Abb. 327.
Normale Verteilung im 14 Pg-Gitter

$(14\text{-Pg})_{2a}$ mit $A$-, die übrigen mit $B$-Atomen, so entsteht die normale Verteilung für $p = \frac{1}{8}$.

Die normale Verteilung für $p = \frac{4}{8}$ kann nicht durch gleiche Besetzung von zwei der vier $(8\text{-Pg})_a$ hergestellt werden, wohl aber durch die von vier $(14\text{-Pg})_{2a}$, und zwar müssen diese vier Gitter so

zueinander stehen, daß auf den Geraden der Würfelkanten die beiden Atomarten einander abwechselnd folgen, und außerdem müssen abwechselnde, sich kreuzende Seitendiagonalen zweier aufeinanderfolgenden Würfelebenen nur mit einer Atomart besetzt sein. Wenn die abwechselnd nur mit einer Atomart besetzten Seitendiagonalen zweier aufeinanderfolgender Würfelebenen sich nicht kreuzen, so entsteht eine Verteilung hexagonaler Symmetrie. Der betreffende Mischkristall würde dann aus abwechselnd übereinandergeschichteten, nur mit $A$- oder $B$-Atomen besetzten Netzebenen mit gleichseitigen Dreiecken als Maschen bestehen.

Abb. 327 gibt die normale Verteilung für $p = \frac{4}{8}$ wieder. Gleiche Zahlen an den schwarzen Kreisen geben die vier $(14\text{-Pg})_{2a}$ an, zu denen sie gehören. Die Besetzung des dargestellten Gitterteils kann

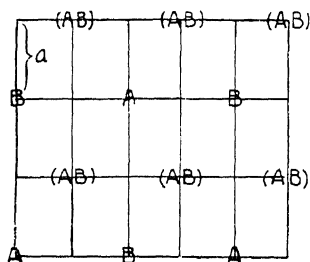
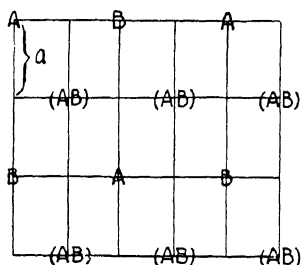
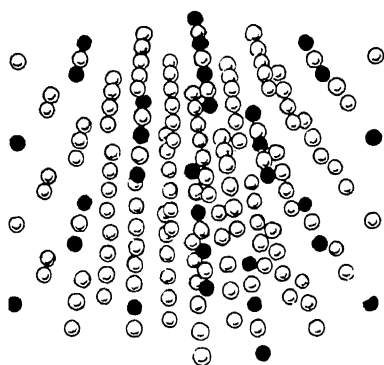
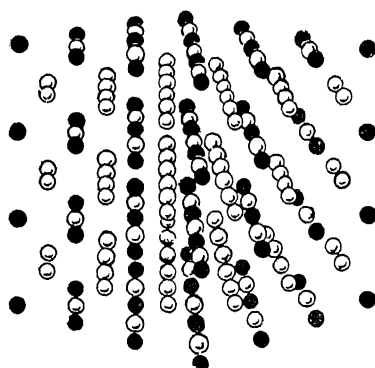
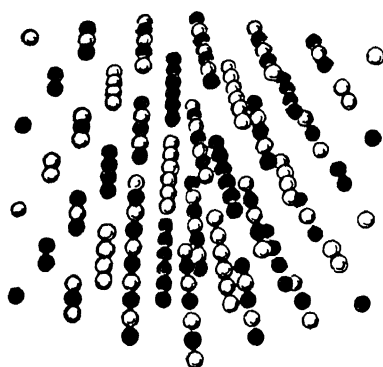
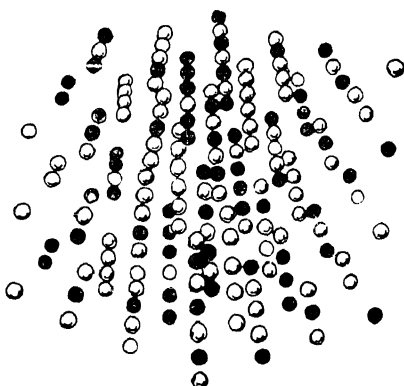



Abb. 328 Abb. 329

nicht als regulär bezeichnet werden, denn die Besetzung von je vier ein Tetraeder bildenden Punkten mit den kleinsten Abständen im Gitter, die sich an den acht Ecken des dargestellten Gitterteils finden, ist nicht dieselbe. Während zwei der acht Tetraeder nur mit schwarzen Atomen besetzt sind, sind die übrigen mit je zwei schwarzen und zwei weißen besetzt. Betrachtet man aber die Besetzung größerer Teile des Gitters, so erkennt man, daß die Mittelpunkte der nur mit schwarzen Atomen besetzten Tetraeder ein $(14\text{-Pg})_{a\sqrt{2}}$ bilden, dessen Würfelkanten parallel den Würfelkanten des ursprünglichen $(14\text{-Pg})_a$ verlaufen. Die angegebene Verteilung für $p = \frac{4}{8}$ ist normal, denn die Geraden der Würfelkanten und die der Körperdiagonalen sind abwechselnd mit beiden Atomarten besetzt. Für zwei aufeinander senkrechte Seitendiagonalen, also senkrecht (011), ist die Lage der drei Geraden gleicher Besetzung, $A$, $B$, $2\,(AB)$, in Abb. 328 u. 329 angegeben; die eine Lage geht

in die andere durch Verschiebung um den Parameter $a$ über. Es sind also auch in den Richtungen der Seitendiagonalen die Gruppen gleicher Besetzung dieselben.

Die vollständigste Übersicht über die Verteilung zweier Atomarten (schwarze und weiße) geben Gittermodelle oder ihre stereo-

$p = 1/8$ Abb. 330

$p = 2/8$ Abb. 331

$p = \frac{4}{8}$ Abb. 332

$p = \frac{3}{8}$ Abb. 333

skopischen Abbildungen. An ihrer Stelle mögen die Abb. 330—333 diese Verteilung veranschaulichen. Es sind kubische Gitterteile abgebildet, deren eine Diagonalebene auf den Beschauer gerichtet ist. In der Tabelle 29 sind die Gruppen der Gittergeraden gleicher Besetzung im (14-Pg) zusammengestellt.

Das Symbol einer Geraden, die nur mit $A$-Atomen besetzt ist, sei $A$, das einer nur mit $B$-Atomen besetzten sei $B$. Das Symbol einer abwechselnd mit $A$- und $B$-Atomen besetzten Geraden sei $(AB)$, das einer Geraden mit je einem $A$-Atom und drei ihm folgenden $B$-Atomen sei $(A\,3B)$ und das einer Geraden mit einem $A$-Atom und sieben ihm folgenden $B$-Atomen sei $(A\,7B)$ usw. Die Zahl der Geraden dieser Besetzungen, die in einer Gruppe vorkommen, ist, wenn sie nicht gleich Eins ist, vor das Symbol der Geraden zu schreiben. Diese einfache Bezeichnung reicht hin, um die Gruppen der genannten Richtungsarten für die normalen Verteilungen der Molenbrüche $p = \frac{m}{2^n}$ eindeutig anzugeben.

Tabelle 29

Gruppen der Gittergeraden gleicher Besetzung im 14-Punktgitter in den Richtungen

| $p$ | der Würfelkanten $G_1$ | der Körperdiagonalen $G_2$ | der Seitendiagonalen $G_3$ |
|---|---|---|---|
| $^{1}/_{32}$ | $15B$, $(AB)$ | $15B$, $(AB)$ | $7B$, $(A3B)$ |
| $^{2}/_{32}$ $^{1}/_{16}$ | $7B$, $(AB)$ | $15B$, $A$ | $3B$, $(A3B)$ |
| $^{3}/_{32}$ | $13B$, $3(AB)$ | $13B$, $3(AB)$ | $6B$, $(AB)$, $(A3B)$ |
| $^{4}/_{32}$ $^{1}/_{8}$ | $3B$, $(AB)$ | $3B$, $(AB)$ | $3B$, $(AB)$ |
| $^{5}/_{32}$ | $12B$, $A$, $3(AB)$ | $12B$, $A$, $3(AB)$ | $5B$, $2(AB)$, $(A3B)$ |
| $^{6}/_{32}$ $^{3}/_{16}$ | $6B$, $A$, $(AB)$ | $13B$, $3A$ | $2B$, $(AB)$, $(A3B)$ |
| $^{7}/_{32}$ | $12B$, $3A$, $(AB)$ | $12B$, $3A$, $(AB)$ | $4B$, $3(AB)$, $(A3B)$ |
| $^{8}/_{32}$ $^{2}/_{8}$ | $3B$, $A$ | $3B$, $A$ | $B$, $(AB)$ |
| $^{9}/_{32}$ | $3B$, $4(AB)$, $(A3B)$ | $3B$, $4(AB)$, $(A3B)$ | $4B$, $3(AB)$, $(B3A)$ |
| $^{10}/_{32}$ $^{5}/_{16}$ | $B$, $2(AB)$, $(A3B)$ | $B$, $2(AB)$, $(A3B)$ | $3B$, $3(AB)$, $(A3B)$, $(B3A)$ |
| $^{11}/_{32}$ | $2B$, $5(AB)$, $(A3B)$ | $2B$, $5(AB)$, $(A3B)$ | $4B, A, 2(AB), (B3A)$ |
| $^{12}/_{32}$ $^{3}/_{8}$ | $B$, $3(AB)$ | $B$, $3(AB)$ | $B$, $(AB)$, $(A3B)$, $(B3A)$ |
| $^{13}/_{32}$ | $B$, $6(AB)$, $(A3B)$ | $B$, $6(AB)$, $(A3B)$ | $B$, $4(AB)$, $2(A3B)$, $(B3A)$ |
| $^{14}/_{32}$ $^{7}/_{16}$ | $3(AB)$, $(A3B)$ | $3(AB)$, $(A3B)$ | $2B, A, 3(AB), (A3B)$, $(B3A)$ |
| $^{15}/_{32}$ | $7(AB)$, $(A3B)$ | $7(AB)$, $(A3B)$ | $2B, A, 4(AB), (B3A)$ |
| $^{16}/_{32}$ $^{4}/_{8}$ | $(AB)$ | $(AB)$ | $B$, $A$, $2(AB)$ |

## 7. Deutung der Einwirkungsgrenzen

Der Einwirkungsvorgang wird, je nachdem die Atome des Agens in den Mischkristall eindringen können oder nicht, ein ganz verschiedener sein.

Wenn die Atome des Agens in die Mischkristalle eindringen können, so sind zwei Fälle möglich. 1. Die Atome des Agens können auf beliebigen Wegen in den Mischkristall eindringen. Dann wird

eine Schutzwirkung von dem Metall, das sie nicht anzugreifen vermögen, nicht ausgeübt, wie bei der Fällung von Hg aus den Merkurosalzen durch die Cu–Au-Mischkristalle, wo völliger Abbau eintritt. 2. Die Atome des Agens können sich im Gitter der Mischkristallreihe nur auf vorgeschriebenen Wegen bewegen; dann müssen bestimmte Löslichkeitsgrenzen auftreten.

Wenn die Atome oder Moleküle des Agens in die Mischkristalle nicht eindringen können, so wird ihr Abbau von ihren Oberflächen aus erfolgen.

## a) Einwirkungsgrenzen eines in das Gitter dringenden Agens

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Mischkristallreihen Pd–Au und Pd–Ag reicht von 1,0—0,5 Mol Pd.

Würden in den Mischkristallreihen des Pd die $H_2$-Moleküle beliebige Wege bei ihrem Ein- und Austritt wählen können, so wäre die Existenz einer bestimmten Löslichkeitsgrenze des Wasserstoffs in den Pd-Mischkristallen nicht verständlich. Beschränkt man aber diese Wege durch die Vorschrift, daß sie nur auf solchen Wegen in das Innere der Mischkristalle eindringen können, auf denen sie von Pd- zu Pd-Atom gelangen, auf denen also fremde Atome fehlen, so kann man in folgender Weise zu einer Deutung der bestimmten Löslichkeitsgrenzen gelangen.

Nennt man eine nur mit Pd-Atomen besetzte Gittergerade einen Faden und bezeichnet als Fadenquotienten die Zahl der Fäden, dividiert durch die Zahl aller Gittergeraden einer Richtung, so gibt folgende Tabelle eine Übersicht über die Fadenquotienten in den Richtungen der dichter mit Atomen besetzten Geraden für verschiedene Molenbrüche $p$ der von Pd verschiedenen Mischkristallkomponente, also auch eine Übersicht über die den $H_2$-Molekülen zur Verfügung stehenden Wege.

Quotienten einfacher Fäden im flächenzentrierten Gitter bei normaler Verteilung beider Atomarten

| | $p = {}^7/_8$ | ${}^6/_8$ | ${}^5/_8$ | ${}^4/_8$ | ${}^3/_8$ | ${}^2/_8$ | ${}^1/_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Seitendiagonalen senkrecht (011) . . . . . . | 0 | 0 | ${}^1/_8$ | ${}^1/_4$ | ${}^1/_4$ | ${}^1/_2$ | ${}^3/_4$ |
| 2. Würfelkanten senkrecht (001) . . . . . . . . | 0 | ${}^1/_4$ | 0 | 0 | ${}^1/_4$ | ${}^3/_4$ | ${}^3/_4$ |
| 3. Körperdiagonalen durch die Ecken und Seitenmitten senkrecht (211) . . . . . . . . . . . | 0 | 0 | ${}^1/_8$ | ${}^1/_4$ | ${}^1/_4$ | ${}^1/_2$ | ${}^3/_4$ |
| 4. Körperdiagonalen durch die Würfelecken senkrecht (111) . . . . . . . . . . . . . . . . | 0 | ${}^1/_4$ | 0 | 0 | ${}^1/_4$ | ${}^3/_4$ | ${}^3/_4$ |

In den Richtungen 1. und 3. verschwinden die Fäden erst bei einem Pd-Gehalt von ${}^2/_8$ Mol. Da die Löslichkeitsgrenze bei ${}^4/_8$ Mol Pd liegt, so können diese Fäden nicht die Wege der $H_2$-Moleküle sein.

In den Richtungen 2. und 4. treten zwischen $^2/_8$ und $^1/_8$ Mol Pd wieder Fäden auf. Es treten also hier in einem Gebiete, in dem die $H_2$-Moleküle nicht mehr in die Pd-Mischkristalle dringen können, wieder Fäden auf, nachdem sie zwischen $^4/_8$ und $^2/_8$ Mol Pd verschwunden waren. Die Umgebung der Fäden zwischen $^2/_8$ und $^1/_8$ Mol Pd behindert die $H_2$-Moleküle in ihrer Fortbewegung auf diesen Fäden.

Die Umgebungen je eines Fadens der Körperdiagonalen und der Würfelkanten in den normalen Verteilungen für $p = {}^2/_8$ Mol Pd sind in den Abb. 334 u. 335 dargestellt. Die Kreise bezeichnen die Pd-Atome, die Kreuze Au- oder Ag-Atome. Würde sich ein $H_2$-Molekül

$p = \frac{2}{8}$.

Abb. 334.

$p = \frac{2}{8}$

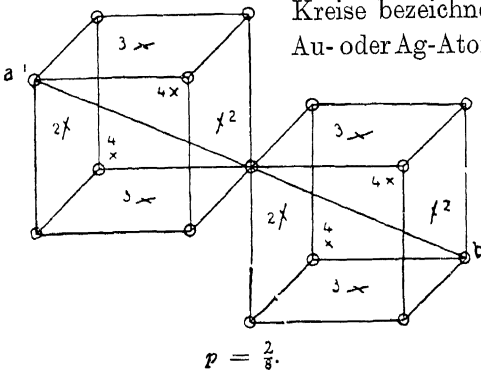
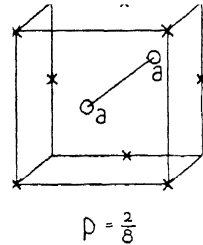



Abb. 335.

Wege des $H_2$-Moleküls im Pd-Gitter

auf der Geraden $a\,b$, einem Faden der Körperdiagonalen, Abb. 334, bewegen, so würde es, um vom ersten Pd-Atom zum zweiten zu gelangen, die von je drei Kreuzen, 2, 3 und 4, gebildeten Engen je zweimal passieren müssen. Diese Kreuze besetzen die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks der Oktaederebene, auf die der Faden senkrecht gerichtet ist, und die Seite des gleichseitigen Dreiecks, das die Kreuze 2, 3 und 4 bilden, ist gleich dem geringsten Abstande zweier Gitterpunkte $\frac{a}{\sqrt{2}}$.

Würde sich ein $H_2$-Molekül auf der mit lauter Pd-Atomen besetzten Parallelen zur Würfelkante, $a\,a$, Abb. 335, bewegen, so müßte es die Engen der Quadrate, deren Ecken mit Kreuzen besetzt sind, passieren, und zwar müßte es, um vom ersten zum zweiten Pd-Atom zu gelangen, zwei um $90^0$ gegeneinander gedrehte Quadrate mit einer Seitenlänge gleich dem Parameter $a$ durchschreiten.

Da die Mischkristalle mit $^2/_8$ bis $^1/_8$ Mol Pd bei Temperaturen, bei denen ein Platzwechsel der Pd-Atome noch nicht stattfindet, $H_2$ nicht aufnehmen, so folgt hieraus und aus dem Umstande, daß die beschriebenen Fadenumgebungen bei $^4/_8$ Mol Pd nicht mehr vorhanden sind, daß sie das Eindringen der $H_2$-Moleküle verhindern.

Der Wasserstoff wandert also entweder längs der Pd-Atomreihen parallel den Würfelkanten oder parallel den Körperdiagonalen des Würfels in das Pd. Da die Absorption des Wasserstoffs bei 150° um so schneller vor sich geht, je mehr Kristallite mit ihren Oktaeder- und Ikositetraederebenen auf der Oberfläche des Pd-Plättchens liegen[1]), so wandert der Wasserstoff hauptsächlich längs der Pd-Atomreihen parallel den Körperdiagonalen des Würfels.

### b) Einwirkungsgrenzen von Agenzien, die in die Mischkristalle nicht eindringen

Bei den Mischkristallreihen des Au mit Cu oder Ag liegen die Einwirkungsgrenzen besonders häufig bei $^4/_8$ und $^2/_8$ Mol Au, seltener bei $^1/_8$ Mol Au, welche Grenze für die Ag-Fällung aus Ag-haltigen Lösungen durch Cu–Au-Legierungen beobachtet wurde.

Die Frage, warum für verschiedene Agenzien die Einwirkungsgrenzen so verschieden sind, findet ihre Beantwortung in dem Hinweise auf die verschiedene Anzahl von aktiven Atomen des Mischkristalls, deren die Moleküle der Agenzien bedürfen, um mit ihnen in Reaktion zu treten.

Braucht ein Agens vier Cu-Atome, so kann es auf einer Würfelebene vier benachbarte Cu-Atome finden, wenn der Au-Gehalt des Cu–Au-Mischkristalls unter $^1/_8$ Mol gesunken ist. In der normalen Verteilung für $^1/_8$ Mol ist eine Würfelebene in der Weise besetzt, wie Abb. 336 es angibt, und die folgende Würfelnetzebene ist nur mit Cu-Atomen besetzt. Man sieht, daß vier Cu-Atome (Kreise), deren Abstände voneinander $\frac{a}{\sqrt{2}}$ betragen, auf der Netzebene Abb. 336 nicht vorhanden sind. Erst wenn eines der Au-Atome (Kreuze) durch ein Cu-Atom ersetzt wird, ist die Einwirkungsbedingung des Agens erfüllt. Infolge der Einwirkung entsteht eine Bresche in der Netzebene Abb. 336 vom Flächeninhalt $(2a)^2$, durch die das Agens Zutritt zur zweiten, nur mit Cu-Atomen besetzten Netzebene findet. Durch den Ersatz eines Au-Atomes werden also

[1]) G. Tammann u. J. Schneider, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 43.

acht Cu-Atome der Einwirkung zugänglich. Auf einer Oktaeder- oder Rhombendodekaederebene würden die Verhältnisse ganz ähnlich sein, denn nach Tabelle 29, S. 445, sind die Gruppen der Geraden gleicher Besetzung in den auf ihnen senkrechten Richtungen dieselben wie in den Richtungen der Würfelkanten.

Braucht ein Agens zwei Cu-Atome, so kann es auf einer Würfelebene zwei Cu-Atome mit dem Abstande $\frac{a}{\sqrt{2}}$ erst finden, wenn der Au-Gehalt unter $^2/_8$ Mol sinkt. In der normalen Verteilung für $^2/_8$ Mol Au ist eine Würfelebene, wie es Abb. 337 angibt, besetzt,

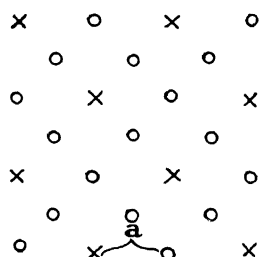



Abb. 336.
Würfelebene.
Normale Verteilung für $p = ^1/_8$

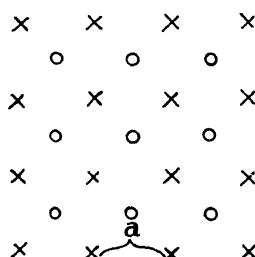



Abb. 337.
Würfelebene.
Normale Verteilung für $p = ^2/_8$

und die ihr folgende Netzebene enthält nur Cu-Atome. Man sieht, daß zwei Cu-Atome mit dem Abstande $\frac{a}{\sqrt{2}}$ auf der Netzebene Abb. 337 nicht vorhanden sind. Ersetzt man eines ihrer Au-Atome (Kreuze), so wird das Agens auf zwei Atome einwirken können und sie dem Gitterverbande entziehen, wodurch die Möglichkeit der Einwirkung auf zwei Cu-Atome der folgenden Netzebene gegeben ist. Durch Ersatz eines Au-Atoms werden vier Cu-Atome der Einwirkung zugänglich. Auf den Rhombendodekaederebenen ist die Verteilung der auf den Würfelebenen ganz ähnlich. Auf den Oktaederebenen folgt einer mit Cu-Atomen besetzten Geraden eine abwechselnd besetzte, und da die Abstände aller Cu-Atome voneinander $\frac{a}{\sqrt{2}}$ betragen, so werden sie der Einwirkung unterliegen. Wenn die Au-Atome mit den Abständen $\frac{2a}{\sqrt{2}}$ ihre Plätze im Gitter behalten, so können sie die Cu-Atome der folgenden Netzebene schützen.

Ein Agens, das zu seiner Einwirkung nur eines Cu-Atoms bedarf, findet einzelne Cu-Atome auf den Oberflächen auch der Au-reichsten Mischkristalle. Wenn nach Entfernung der Cu-Atome die Au-Atome ihre Gitterplätze behalten, so werden die Moleküle des Agens durch sie verhindert, auf die tiefer liegenden Cu-Atome einzuwirken. Da die Entfernung der wenigen Cu-Atome aus der Oberfläche nicht nachgewiesen werden kann, so erscheinen die Mischkristalle, in denen die Au-Atome der Oberfläche ihre Plätze beibehalten, resistent. Denkt man sich in der normalen Verteilung für $p = \frac{1}{8}$ ein Au-Atom einer Würfelebene durch ein Cu-Atom ersetzt, so wird für das Agens der Weg zu den Cu-Atomen der Ecken eines Tetraeders mit der Kante $\frac{a}{\sqrt{2}}$ eröffnet, und durch Einstürze von Au-Atomen, unter denen Cu-Atome fortgenommen wurden, wird sich die Bresche erweitern.

Die Einwirkungsgrenzen von Agenzien, die ein, zwei oder vier Cu-Atome zu ihrer Einwirkung brauchen, lassen sich also auf Grund der normalen Verteilungen im $(14\text{-Pg})_a$ recht wohl verstehen. Dazu kommt, daß die Zahl der Cu- oder Au-Atome, deren die Agenzien zu ihrer Einwirkung bedürfen, mit der Wertigkeit des Agens in der Regel übereinstimmt. Die Agenzien, welche ein Cu- oder Ag-Atom erfordern, wie Salpetersäure, eine AuCl- und $AuCl_3$-haltige Lösung und eine verdünnte Lösung von $FeCl_3$, können als einwertige Agenzien betrachtet werden, während schwefel- und selenhaltige Lösungen, sowie schwache Oxydationsmittel, in denen S, Se und O als Agenzien zwei Cu- oder Ag-Atome brauchen, bekannte zweiwertige Agenzien sind.

## 8. Raumgitterisomere

Kommen zwei Metalle gleichzeitig zur Ausscheidung in einem Temperaturgebiet, innerhalb dessen ein Platzwechsel in dem gebildeten Mischkristall nicht besteht, so kann sich die normale Atomverteilung in ihm nicht herstellen, sondern es wird wahrscheinlich die regellose Verteilung entstehen.

Kristallinische, binäre Metallgemische können aus den Lösungen beider Metalle durch Elektrolyse oder durch Fällung mit einem unedleren Metall erhalten werden.

### a) Die kathodischen Abscheidungen aus einem binären Elektrolyten

Wenn die beiden Metalle im Elektrolyten in der Spannungsreihe weit voneinander stehen, so wird bei kleiner Stromdichte an der

Kathode nur das edlere Metall gefällt, bei höheren Stromdichten fallen aber beide Metalle und bei sehr hohen beide in dem Verhältnis, in dem sie sich im Elektrolyten befinden. Elektrolysiert man gemischte Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ (Gesamtmenge 1 Mol pro Liter) mit einer Stromdichte von 0,1 Amp. pro 1 $cm^2$ an der Kathode, so gibt die ausgezogene Kurve der Abb. 338 die Abhängigkeit der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung von der Zusammensetzung des Elektrolyten an. Für eine kleinere Stromdichte gilt die punktierte Kurve. Für eine Lösung von 0,2 Mol $Zn(CN)_2$ + CuCN und 0,4 Mol KCN im Liter gilt die gestrichelte Kurve.

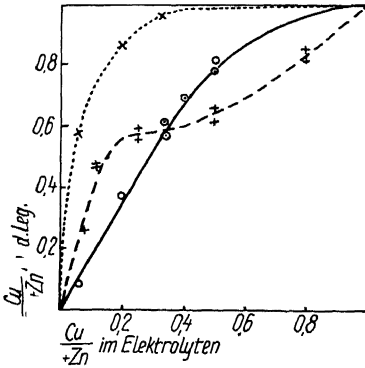



Abb. 338.

Konzentration in der Legierung und im Elektrolyten für Cu–Zn

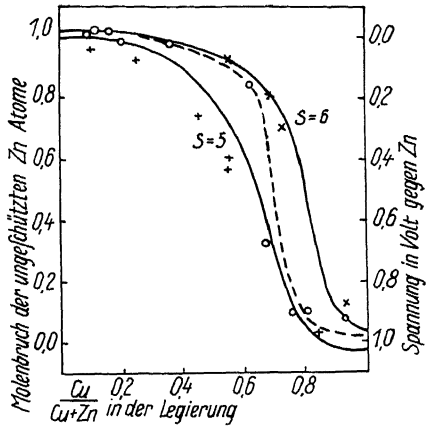



Abb. 339.

Spannungsdiagramm für elektrolytisch abgeschiedenes Cu–Zn

Bestimmt man mit dem Elektrometer die Spannungen dieser kristallinischen Abscheidungen gegen Zn in $ZnSO_4$-Lösung, so erhält man für die Fällungen aus den Lösungen der gemischten Sulfate die Kreise der Abb. 339 und für die aus den Lösungen der Cyanide die Kreuze dieser Figur. Trägt man in diese Diagramme die früher (S. 439) angegebenen Kurven $s = 5$ und $s = 6$ ein, die für verschiedene Mischungsverhältnisse von Zn und Cu bei regelloser Verteilung beider Atomarten im Gitter den Bruchteil der ungeschützten Zn-Atome angeben, so sieht man, daß sich die Spannung der Zn- und Cu-haltigen Fällungen mit ihrer Zusammensetzung in der Tat so ändert, wie der Molenbruch der durch Cu nicht geschützten Zn-Atome. Die Unterschiede in den Spannungen der Abscheidungen aus Sulfat- und Cyanidlösungen sind auf ihre ver-

schiedene Struktur zurückzuführen. Während die aus Sulfatlösungen hergestellten Fällungen kristallinische Pulver mit großen Oberflächen darstellen, bilden die aus den Cyanidlösungen zusammenhängende Schichten von viel kleinerer Oberfläche, aus der die Zn-Atome durch den in der $ZnSO_4$-Lösung vorhandenen Sauerstoff viel schneller verschwinden, als aus den Fällungen mit großer Oberfläche, zu deren Oxydation der vorhandene Sauerstoff nicht hinreicht. Infolgedessen erscheinen die Niederschläge aus Cyanidlösungen edler als die aus Sulfatlösungen.[1])

Vergleicht man die Spannungs-Konzentrationskurve *a* der elektrolytischen Fällungen mit der entsprechenden gebrochenen Linie der durch Zusammenschmelzen beider Metalle erhaltenen Legierungen, Abb. 340, so sieht man, daß sie außerordentlich verschieden sind. Dementsprechend sind auch die chemischen Eigenschaften beider Legierungsreihen ganz verschieden, insbesondere ihr Verhalten zu den Lösungen anderer Metalle, das durch die Spannung bestimmt wird. Der Grund dieser Verschiedenheit ist durch die verschiedene Anordnung der Cu- und Zn-Atome im Gitter bedingt. In den elektrolytisch hergestellten Legierungen ist die Verteilung beider Atomarten eine ungeordnete, in den aus dem Schmelzfluß erhaltenen ist sie die normale.

Abb. 340.
Spannungsdiagramm für Cu–Zn

Die Spannungs-Konzentrationskurve der elektrolytischen Niederschläge zweier Metalle wird durch eine ganze Zahl, $s - 1$, angegeben, der Anzahl edlerer Atome, die ein unedleres schützen (vgl. die Formel S. 439). Durch diese ganze Zahl ist der Verlauf der Spannungs-Konzentrationskurve (Abb. 339) bestimmt. Für die elektrolytischen Niederschläge einiger Metallpaare ergaben sich folgende Zahlen der Atome des edleren Metalls, die 1 Atom des unedleren schützen.[2])

Cu–Cd 4 Cu–Pb 4 Cu–Zn 5 Ag–Cu 7 Cu–Fe 22

[1]) F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 267.
[2]) W. Creuzfeldt, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 25.

### b) Fällungen aus den verdünnten Lösungen eines edleren Metalles durch ein unedleres

Aus einer Lösung von $AuCl_3$ (2,5 g Au in 500 cm³) wurde durch ein Ag-Blech eine Fällung von Au–Ag mit 12,5% Ag hergestellt. Das dem Niederschlage sich beimengende AgCl kann durch Extraktion mit $NH_3$-Wasser entfernt werden. Durch Salpetersäure kann dieser Fällung fast der ganze Ag-Gehalt schnell entzogen werden; auch fällt sie Au und Pd aus ihren Lösungen, während die aus dem Schmelzfluß entstandene Au–Ag-Legierung mit 12,5% Ag weder von Salpetersäure angegriffen wird, noch Au oder Pd fällt. Erhitzt man jene Fällung 10 Minuten lang auf 700°, so wird das Pulver von Salpetersäure nicht mehr merklich angegriffen.

Es ist also möglich, auf elektrolytischem Wege kristallinische Legierungsreihen herzustellen, die von den durch Zusammenschmelzen beider Metalle entstandenen ganz verschieden sind. Die Raumgitter dieser Paare von Legierungsreihen brauchen nicht dieselben zu sein. Doch würde ein Unterschied in der Art der beiden Gitter ihre so verschiedenen Eigenschaften nicht erklären, da der Spannungsunterschied eines und desselben Metalls in zwei Raumgittern sehr gering ist. Daher bleibt als Grund für das so sehr verschiedene Verhalten der beiden Legierungsreihen nur eine verschiedene Verteilung beider Atomarten im Gitter übrig. Aus den Bildungsverhältnissen der beiden Reihen folgt, daß den elektrolytisch hergestellten Legierungen die ungeordnete Verteilung im Gitter zukommt, den aus der Schmelze gebildeten angenähert die normale. Bringt man die Pulver mit der ungeordneten Atomverteilung in ein Temperaturgebiet, in dem Platzwechsel der Atome im Gitter stattfindet, so wird es mit der aus der Schmelze erhaltenen Legierung identisch.

## 9. Die galvanischen Spannungen der Legierungen

### a) Die Gleichgewichtstheorie

Aus der Existenz chemischer Resistenzgrenzen in Mischkristallreihen folgt, daß Resistenzgrenzen auch für die galvanische Spannung von Mischkristallreihen bestehen werden. Die thermodynamische Theorie der Abhängigkeit der Spannungen der Legierungen von ihrer Zusammensetzung steht in offenbarem Gegensatz zur Existenz galvanischer Resistenzgrenzen. Diese Theorie kann natürlich nur dann angewandt werden, wenn sich die metallische Phase mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht befindet, oder wenn auch in der

metallischen Phase der Platzwechsel beider Atomarten für die Herstellung einer bestimmten Konzentration hinreichend lebhaft ist. Diese Bedingung ist aber bei Temperaturen, bei denen chemische Resistenzgrenzen auftreten, nicht erfüllt, und es entsteht die Frage nach den Regeln, die in diesem Temperaturgebiete für die Spannungslinien von Mischkristall- und Legierungsreihen gelten.

Mit einer kurzen Darstellung der thermodynamischen Theorie soll begonnen werden; ihr folgen Angaben über das elektrometrische und galvanische Verhalten der Mischkristallreihen und Vergleiche der Spannungslinien mit dem Feingefüge von Legierungsreihen.

Die Bedingungen des Gleichgewichts einer binären, homogenen, metallischen Mischung mit einem Elektrolyten, der beide Metalle als Ionen enthält, sind von W. Nernst[1]) in Form von Gleichungen angegeben, und von Reinders[2]) sind diese Gleichungen graphisch interpretiert worden.

Die Spannung eines Metalles in einer Lösung, in der seine Lösungstension $P$ und der osmotische Druck seiner Ionen $p$ sind, ergibt sich bekanntlich, wenn $n$ die Wertigkeit der Ionen, $R$ die Gaskonstante, $F$ die Ladung eines g-Äquivalentes der Ionen und $T$ die absolute Temperatur bedeuten, zu:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \, .$$

Wenn an einer zwei Metalle enthaltenden Elektrode Gleichgewicht herrscht, so müssen die osmotischen Arbeiten des isothermen Transports der einen Ionenart in die Lösung und der anderen in die metallische Mischung pro Mol einander aufheben, es gilt also:

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} \, . \tag{1}$$

Hier bezeichnen $P_1$ und $P_2$ die partiellen Lösungstensionen beider Metalle in der metallischen Mischung, $p_1$ und $p_2$ die partiellen osmotischen Drucke beider Ionenarten im Elektrolyten.

Wenn beide Ionenarten gleichartig sind, also $n_1 = n_2$, so folgt:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} \, . \tag{2}$$

Die partiellen Lösungstensionen beider Metalle in ihrer Mischung werden sich wie die osmotischen Drucke beider Ionenarten verhalten.

[1]) W. Nernst, Z. phys. Chem. 22 (1897), 539.

[2]) W. Reinders, Z. phys. Chem. 42 (1903), 225.

Die Spannung der binären metallischen Mischung hängt also vom Verhältnis der partiellen Lösungstensionen und vom Verhältnis der Ionenkonzentrationen im Elektrolyten ab und wird für eine bestimmte Konzentration der einen der beiden Ionenarten durch zwei Kurven dargestellt. Die eine derselben gibt die Spannung in Abhängigkeit vom Molenbruch der metallischen Mischung $\pi = f(x_m)$, die andere in Abhängigkeit vom Molenbruch des Elektrolyten $\pi = \varphi\,(x_e)$, Abb. 341. Wenn es sich um Gleichgewichte der Legierung mit zwei Ionenarten handelt, die in einem dritten Stoff gelöst sind, so gilt je ein Paar beider Kurvenarten für die willkürlich variable Konzentration der Ionenart. Wenn es sich um die Mischungen zweier Elektrolyte, z. B. zwei geschmolzene Salze handelt, so fällt diese Veränderlichkeit fort, da die Konzentrationen beider Ionenarten dann bestimmte sind.

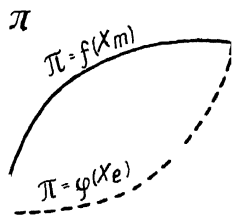



Abb. 341. Spannung in Abhängigkeit vom Molenbruch der metallischen Mischung und des Elektrolyten

Um zu einer angenäherten Form der beiden Kurven $\pi = f\,(x_m)$ und $\pi = \varphi\,(x_e)$ zu kommen, muß für die Abhängigkeit von $P_1$ und $P_2$ von $x_m$ und für die von $p_1$ und $p_2$ von $x_e$ eine Annahme gemacht werden. Nimmt man an, daß für die Abhängigkeit der partiellen Lösungstensionen vom $x_m$ die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung gelten, so kann man schreiben: $P_1 = (P_1)\,(1 - x_m)$ und $P_2 = (P_2)\,x_m$, worin $(P_1)$ und $(P_2)$ die Lösungstensionen der beiden Metalle bedeuten. Für die osmotischen Drucke gelten: $p_1 = k\,(1 - x_e)$ und $p_2 = k\,x_e$. Dann ergibt sich nach Gleichung (2):

$$\frac{(P_2)}{(P_1)} = \frac{x_e\,(1 - x_m)}{(1 - x_e)\,x_m} \qquad (3)$$

Diese Gleichung kann auch mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet werden. Sie gilt und wird gelten, solange die Konzentration des Zusatzmetalls in der Legierung nicht zu groß wird. In der im Schrifttum jetzt üblichen Bezeichnung der Konzentrationen in der Legierung durch eckige Klammern und im Elektrolyten durch runde lautet sie z. B. für das Gleichgewicht zwischen Stahlbad und Schlacke, wenn das Zusatzmetall durch Me bezeichnet wird:

$$K = \frac{(P_2)}{(P_1)} = \frac{(\mathrm{MeO})\,[\mathrm{Fe}]}{(\mathrm{FeO})\,[\mathrm{Me}]} \qquad (3a)$$

Hieraus ergeben sich für alle Spannungen $\pi$, für die $\pi_B \leqq \pi \leqq \pi_A$ ist, wobei $\pi_A$ und $\pi_B$ die Spannungen der beiden Metalle gegen ihre Salze bedeuten, folgende Beziehungen zwischen $x_m$ und $x_e$:

$$x_e = \frac{x_m}{x_m\left(1 - \frac{(P_1)}{(P_2)}\right) + \frac{(P_1)}{(P_2)}} = f_1(x_m). \tag{4}$$

Es sei $B$ (Abb. 341) das unedlere Metall mit der größeren Lösungsspannung, auf das sich $P_2$, $x_m$, $p_2$ und $x_e$ beziehen, dann folgt aus Gleichung (1) mit Hilfe obiger Annahmen:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_m\{(P_2) - (P_1)\} + (P_1)}{k} = f(x_m). \tag{5}$$

Da $P_2$ in der Regel sehr groß gegen $P_1$ ist, so wird $\pi$ von $\pi_A$ mit wachsendem $x_m$ zuerst sehr schnell und schließlich langsam auf $\pi_B$ anwachsen.

Entsprechend ergibt sich:

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k\,[(P_2) - x_e\{(P_2) - (P_1)\}]}{P_1 \cdot P_2} = \varphi(x_e). \tag{6}$$

Die Spannung $\pi$ wächst mit $x_e$ zuerst langsam und dann sehr rasch an.

Je größer der Spannungsunterschied der beiden Metalle ist, je unedler also das eine Metall gegenüber dem anderen ist, desto steiler steigt die Kurve $\pi = f(x_m)$ in Abb. 341 an.

Aus dem Schaubild der Abb. 341 läßt sich ein anderes ableiten, das die Verteilung des unedleren Metalls zwischen der metallischen Schmelze und dem flüssigen Salz (Schlacke) angibt. Die metallische Schmelze und die Schlacke sind im Gleichgewicht, wenn ihre $\pi$-Werte einander gleich sind. Um die Zusammensetzungen $x_m$ und $x_e$ der metallischen und der Salzmischung zu finden, die miteinander im Gleichgewicht sind, braucht man nur eine Parallele zur $x$-Achse in Abb. 341 zu legen; die $x_m$- und $x_e$-Werte, bei denen die Parallele die beiden Kurven $f(x_m)$ und $\varphi(x_e)$ schneidet, geben die gesuchten Zusammensetzungen an. Überträgt man eine Reihe von zueinandergehörigen $x_m$- und $x_e$-Werten in das Diagramm der Abb. 342, so kann man aus diesem für jeden beliebigen Molenbruch des unedleren Metalls $x_e$ in der Schlacke den Molenbruch des unedleren Metalls im Metall ablesen.

Wenn die beiden Metalle gleich edel oder unedel sind, so sind ihre Lösungsspannungen $P_1$ und $P_2$ einander gleich, und daher ist

das Mischungsverhältnis der beiden Metalle in der metallischen Mischung und in der Schlacke dasselbe (vgl. auch Gleichung 4), $x_e$ ändert sich dann mit $x_m$ auf der Diagonale des Quadrates. Mit wachsendem Spannungsunterschied der beiden Metalle entfernt sich die Kurve $x_e = f_1 (x_m)$ von der Diagonalen. Betragen die Spannungsunterschiede 0,096, 0,125 und 0,192 Volt, so haben bei 700° die Quotienten $\frac{P_1}{p}$ die Werte 10, 20 und 100.

Bei 700° sind für das Gleichgewicht

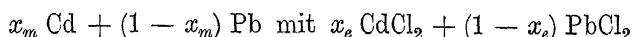
$$x_m \, \mathrm{Cd} + (1 - x_m) \, \mathrm{Pb} \text{ mit } x_e \, \mathrm{CdCl_2} + (1 - x_e) \, \mathrm{PbCl_2}$$

die Molenbrüche von R. Lorenz[1]) bestimmt worden, $\frac{(P_1)}{(P_2)}$ ergibt sich aus diesen Bestimmungen zu 40, und die betreffende Kurve, die sich den Bestimmungen im wesentlichen anschließt, verläuft dicht über der für 0,125 Volt.

Abb. 342.
Beziehungen zwischen dem Molenbruch des unedleren Metalls im flüssigen Salz (Schlacke) zu dem im Metall

Für einen Wert von $\frac{(P_2)}{(P_1)} = 1000$ oder einen Spannungsunterschied von 0,288 Volt bei 700° enthält das Salz (die Schlacke) schon 100mal mehr am unedleren Metall als am edleren Metall, wenn die metallische Mischung neunmal mehr vom edleren als vom unedlen enthält. Es sinkt also bei noch größeren Spannungsunterschieden die Menge des edleren Metalles in der Schlacke unter die Grenze seiner Nachweisbarkeit.

Diese Theorie findet eine Anwendung auf die Verteilung der Metalle zwischen Stahlbad und Schlacke.

Die Metalle, die edler sind als Eisen, gehen aus der Schlacke in das Stahlbad, wenn sie im Stahlbade noch nicht enthalten sind, und die Metalle, die unedler sind als das Eisen, gehen aus dem Stahlbad in die Schlacke.

Nach dieser Regel gehen die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden sowie der Erden aus dem Stahlbad in die Schlacke oder verbleiben, wenn sie in der Schlacke vorhanden sind, in ihr.

---

[1]) R. Lorenz, W. Fränkel u. J. Silberstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 247.

Die aus der galvanischen Spannungsreihe sich ergebenden Regeln für die Reaktionsrichtung können nur dann angewendet werden, wenn das betreffende Metall in den Silikatschmelzen sich als Kation befindet. Die Edelmetalle Silber, Gold und Platin sind aber in den Silikaten nicht als Ionen, sondern als Metalle gelöst. Ihre Silikate würden schon tief unter dem Schmelzpunkt der Schlacke unter Sauerstoffabgabe in Metall und Kieselsäure zerfallen. Daher fällen auch Silber und Eisen aus flüssigem goldhaltigen Glase das Gold nicht quantitativ, wie nach der Spannungsreihe zu erwarten wäre, sondern in sehr viel geringerem Maße.[1])

Über die Verteilung von Phosphor, Arsen, Schwefel und Silicium, die als Anionen ($PO_4$, $AsO_3$, S, $SiO_3$ oder $SiO_4$) in der Schlacke vorhanden sind, kann eine Voraussage auf Grund der galvanischen Spannungsreihe nicht gemacht werden. Hier müssen die Konzentrationen der betreffenden Stoffe im Stahlbad und in der Schlacke bestimmt werden, um dann nach dem Massenwirkungsgesetz die Verteilung auch für andere vorgelegte Konzentrationen zu bestimmen.

Die Verteilung des Mn[2]) zwischen Stahlbad und Schlacke sowie die des Ni[3]) scheint der dargestellten Theorie für weite Intervalle zu folgen. Die Theorie setzt die Gültigkeit der Gesetze verdünnter Lösungen für den osmotischen Druck und die Lösungstension voraus. Eine viel kompliziertere Theorie, welche diese Voraussetzung nicht macht, ist von J. J. van Laar und R. Lorenz[4]) entwickelt worden, die merkwürdigerweise gerade für verdünnte Lösungen besonders große Abweichungen von dem Gesetze dieser Lösungen ergibt.

### b) Mischkristallreihen

Für eine lückenlose Mischkristallreihe gilt dasselbe Diagramm, Abb. 341, welches die Abhängigkeit der Spannungen $\pi$ von der Zusammensetzung der flüssigen metallischen und Salzmischungen beschreibt.

Tritt eine Mischungslücke in der Reihe der Mischkristalle auf, so werden die Spannungen der beiden gesättigten Mischkristalle

[1]) W. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 377.

[2]) H. Schenck, Arch. Eisenhüttenwesen **4** (1930), 319; G. Tammann u. W. Oelsen, Arch. Eisenhüttenwesen **5** (1931), 75; F. Körber, Stahl u. Eisen **52** (1932), 133.

[3]) H. zur Strassen, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 209.

[4]) J. J. van Laar u. R. Lorenz, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 329.

einander gleich sein, und alle aus ihnen bestehenden Konglomerate werden dieselbe Spannung haben. Die Spannung der beiden gesättigten Mischkristalle kann größer, aber auch kleiner sein als die des unedleren Metalls. Im ersten Falle würde das Diagramm Abb. 343, im zweiten das der Abb. 344 gelten.

Abb. 343.
Spannungsdiagramm mit Mischungslücke

Geben die beiden Metalle eine Verbindung, die praktisch keine Mischkristalle mit ihren beiden Bestandteilen bildet, so tritt auf der $f(x_m)$-Linie ein Spannungssprung bei der Zusammensetzung der Verbindung auf, und auf der $\varphi(x_e)$-Linie ein Minimum, wenn $x_m = x_e$ wird (Abb. 345).

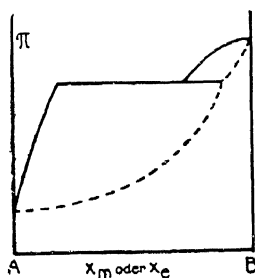



Abb. 344.
Spannungsdiagramm mit Mischungslücke

Aus den Diagrammen ergibt sich für jede Spannung $\pi$ die Zusammensetzung der Legierung, $x_m$, und die des Elektrolyten, $x_e$, die sich im Gleichgewicht befinden. Abscheidung und Auflösung der Legierungen gehen vor sich, je nachdem die Spannung größer oder kleiner ist als die Gleichgewichtsspannung. Legt man durch den betreffenden $\pi$-Wert eine Parallele zur $x$-Achse, so geben die Abszissen ihrer Schnittpunkte mit den $f(x_m)$- und $\varphi(x_e)$-Linien die gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen.

Die Koordinaten der $f(x_m)$-Linien sind leicht zu bestimmen, wenn die Gleichgewichtsspannung sich von selbst herstellt; schwieriger ist die Bestimmung der $\varphi(x_e)$-Linien. Zu ihrer Bestimmung ist die Zusammensetzung des Elektrolyten zu ermitteln, der mit der metallischen Mischung im Gleichgewicht ist.

Abb. 345.
Spannungsdiagramm mit einer Verbindung

Für eine Legierungsreihe, auf die sich die thermodynamische Theorie anwenden läßt, sind das Zustandsdiagramm auf Grund von Abkühlungskurven und die $f(x_m)$-Linien bekannt. Es ist das die Reihe der Cd-Amalgame.[1]) In Abb. 346 ist nach dem Zustandsdiagramm die Struktur der Legierungsreihe bei 25° angegeben. Von

[1]) H. C. Bijl, Z. phys. Chem. 41 (1902), 641.

0—0,1 Mol Cd sind die Amalgame flüssig, von 0,1—0,25 Mol Cd bestehen sie aus einer gesättigten Lösung und dem Mischkristall mit 0,25 Mol Cd, von 0,25—0,65 Cd aus einer Mischkristallreihe, von 0,65—0,8 aus zwei gesättigten Mischkristallen und von 0,8—1,0 Cd wiederum aus einer Mischkristallreihe. In Übereinstimmung mit der Theorie ändert sich die Spannung bei Zusatz sehr geringer Cd-Mengen zum Hg gegen Hg außerordentlich stark, bei 0,1 Mol Cd beträgt sie 1,03 Volt und für Cd selbst 1,08 Volt. In diesem Intervall treffen die Forderungen der Theorie zu, indem sich für 2 Phasengemenge eine unveränderliche Spannung ergibt, während sie sich in einer Mischkristallreihe kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert.

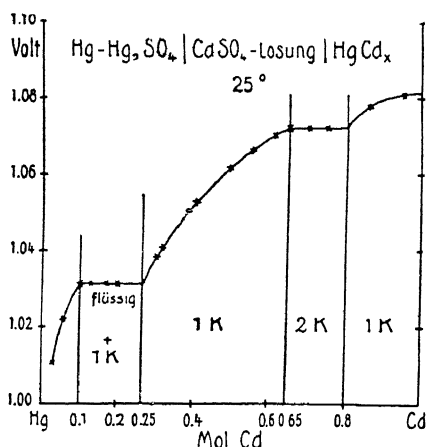



Abb. 346.
Spannungsdiagramm Hg–Cd

Die Spannungen der Zn-Amalgame sind mit großer Genauigkeit zwischen 0 und 50° gemessen worden.[1]) Aus diesen Messungen darf das Zustandsdiagramm der Legierungsreihe konstruiert werden.

Sorgfältige Messungen der Spannungen der Ag-Amalgame und die Zusammensetzungen der mit den Amalgamen im Gleichgewicht befindlichen Elektrolyten ($HgNO_3 + AgNO_3$-Lösung) führten nur für die Amalgame bis etwa 0,5 Mol Ag zum Ziel.[2]) Bei den Ag-reicheren Amalgamen erfolgte die Herstellung einer homogenen Zusammensetzung und die Einstellung des Gleichgewichts mit dem Elektrolyten so langsam, daß sichere Endwerte nicht erhalten wurden.

In Übereinstimmung mit der Theorie hat sich ergeben:

1. Die aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen haben eine von ihrer Gesamtzusammensetzung unabhängige Spannung.

2. Die Spannungslinien $f(x_m)$ der Mischkristallreihen sind kontinuierliche Kurven, die, wie die Theorie es fordert, bei den edelsten Legierungen schnell und bei den unedelsten langsam ansteigen.

[1]) E. Cohen u. P. J. H. van Ginneken, Z. phys. Chem. **75** (1911), 437.
[2]) W. Reinders, Z. phys. Chem. **54** (1906), 609.

3. Ein Sprung auf den Spannungslinien entspricht dem Verschwinden einer Kristallart.

Diese Theorie gilt aber nur für reversible Gleichgewichte, und diese bestehen nur dann, wenn die beiden Atomarten der metallischen Kristalle ihre Plätze wechseln.

Im Temperaturgebiet von 0—100° wird diese Theorie wohl nur auf Amalgame anwendbar sein. Für den größten Teil der metallischen Körper ist ihre Anwendbarkeit in Frage gestellt, weil aus dem Auftreten von Einwirkungsgrenzen in Mischkristallreihen höher schmelzender Metalle folgt, daß in den betreffenden Mischkristallen ein merklicher Platzwechsel der Atome bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfindet.

### c) Die Spannungs-Konzentrationslinien bei mangelnder Diffusion in Mischkristallen

#### 1. Homogene Mischungen

Galvanische Ketten, die aus dem unedleren Metall, der Lösung eines Salzes dieses Metalls und den Gliedern einer Legierungsreihe bestehen, zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten, je nachdem, ob in der Legierungselektrode innere Diffusion besteht oder nicht. Besteht innere Diffusion, so wächst schon bei sehr geringen Zusätzen des unedleren Metalls zum edleren die Spannung sehr schnell an und erreicht sehr bald praktisch die des unedleren Metalls. Dieses Verhalten findet man bei den Amalgamen, in denen die innere Diffusion schon bei gewöhnlicher Temperatur besteht, da sie hier flüssig sind. Schon ganz geringe Mengen der unedleren Metalle Zn, Cd, Tl, Pb oder Sn reichen hin, um dem Hg die Spannungen dieser Metalle zu geben. Dasselbe haben wir für alle Legierungsreihen bei höherer Temperatur zu erwarten, wenn sie eine lückenlose Reihe flüssiger Mischungen oder eine lückenlose Reihe von Mischkristallen darstellen. In diesem Falle wird die Abhängigkeit der Spannung von der Zusammensetzung durch Abb. 347 wiedergegeben. Die Komponente *A* ist die edlere, *B* die unedlere. Die ersten Zusätze von *B* zu *A* erhöhen die Spannung in all diesen Fällen sehr erheblich, weitere Zusätze wirken um so schwächer, je mehr *B* schon hinzugefügt ist.

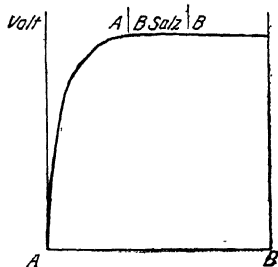



Abb. 347.
Spannungsdiagramm von Amalgamen

Ganz anders liegen die Dinge bei Temperaturen, bei denen die innere Diffusion in einer lückenlosen Mischkristallreihe nicht mehr merklich ist. Dann wird das zugesetzte unedlere Metall, wenn es unedler als Wasserstoff ist, von der Oberfläche der am edleren Metall reichen Legierungen schon durch den Einfluß feuchter Luft bald verschwinden, und die oberste Atomschicht wird nur Atome des edleren Metalls enthalten. Dementsprechend zeigt dann die Legierungsreihe Spannungen, die sich von denen der edleren Komponente bis zu einem gewissen Gehalt dieser Komponente nicht unterscheiden. Ein Beispiel für diesen Fall sind die Cu–Mn-Legierungen[1]), deren Spannungslinie in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt durch Abb. 348 wiedergegeben ist. Von 0—0,5 Mol Mn zeigt diese lückenlose Mischkristallreihe die Spannung des Cu, bei 0,5 Mol wächst sie auf die des Mn und bleibt bis 1,0 Mol Mn unverändert. Hiermit steht auch das chemische Verhalten der Cu–Mn-Legierungen in Übereinstimmung. Die Legierungen mit mehr als 0,5 Mol Mn fällen die Metalle, die edler als Mn und unedler als Cu sind, während die Legierungen mit weniger als 0,5 Mol Mn nur die Metalle fällen, die edler als Cu sind.

Abb. 348.
Spannungsdiagramm Cu–Mn

Etwas anders verhält sich die lückenlose Mischkristallreihe der Cu–Au-Legierungen, Abb. 349. Hier zeigen die Legierungen von 1,0—0,25 Mol Au die Au-Spannung, und von 0,25—0 Mol Au wächst die Spannung fast linear mit wachsendem Cu-Gehalt an und nicht sprungweise, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Oberflächen dieser Legierungen sich mit Au-Staub bedecken. Die Grenze von 0,25 Mol Au, bis zu der die Au-Spannung zu beobachten ist, fällt hier mit der chemischen Einwirkungsgrenze fast zusammen, bis zu der schwache Oxydationsmittel (0,22 Au) und schwefelhaltige Agenzien (0,25 Au) auf die Cu–Au-Legierungen einwirken.

[1]) G. Tammann u. E. Vaders, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 193.

In den Ag–Au-Legierungen, die wiederum eine lückenlose Mischkristallreihe darstellen, wird auch die unedlere Komponente, das Ag, nicht durch lufthaltiges Wasser, wie das Cu, angegriffen. Infolgedessen werden die Ag-Atome auf der Oberfläche dieser Legierungen nicht entfernt, und am Elektrometer zeigen diese Legierungen bis zu ganz hohen Au-Gehalten die Ag-Spannung, Abb. 350, Linie *a a*. Entfernt man die Ag-Atome der Oberfläche durch Eintauchen in Salpetersäure, so zeigt das Elektrometer auch bei den Ag-reichen Legierungen die Au-Spannung, Linie *b b*. Glüht man die Legierungen, so diffundieren Ag-Atome an die Oberfläche, und man beobachtet wieder die Ag-Spannung. Man kann also den Oberflächen dieser Legierungen beliebig die Au- oder Ag-Spannung

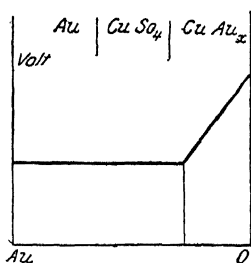



Abb. 349.
Spannungsdiagramm Au–Cu

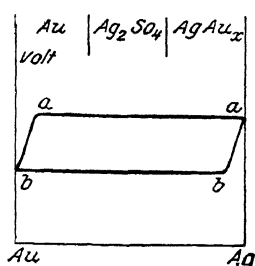



Abb. 350.
Spannungsdiagramm Au–Ag

geben. Das Elektrometer sagt uns nur, ob in der obersten Atomschicht Atome des unedleren Metalls vorkommen oder nicht. Eine Änderung der Farbe der Metallstücke ist bei Änderung ihrer Spannung nicht zu bemerken.

## 2. Mischkristallreihen mit Lücken

In Temperaturgebieten, in denen die innere Diffusion beider Atomarten noch nicht vor sich geht, ist die Spannung einer Reihe von Mischkristallen von ihrer Zusammensetzung unabhängig. Dasselbe gilt ganz allgemein für Legierungsreihen, die aus zwei Kristallarten bestehen, gleichgültig, ob in ihnen innere Diffusion stattfindet oder nicht.

Da in fast allen Legierungsreihen mit Ausnahme der Amalgame bei gewöhnlicher Temperatur eine innere Diffusion nicht mehr merklich ist, so ist die Unveränderlichkeit ihrer Spannung bei Änderung ihrer Zusammensetzung kein eindeutiges Kriterium bezüglich des Feingefüges der betreffenden Legierungsreihe. Diese

kann sowohl aus einer als auch aus zwei Kristallarten bestehen. Dagegen wird bei erhöhter Temperatur, bei der die innere Diffusion merklich ist, innerhalb einer Mischkristallreihe die Spannung mit der Zusammensetzung sich auf einer Kurve ändern, während sie im Gebiete zweier Kristallarten sich mit der Zusammensetzung nicht ändert.

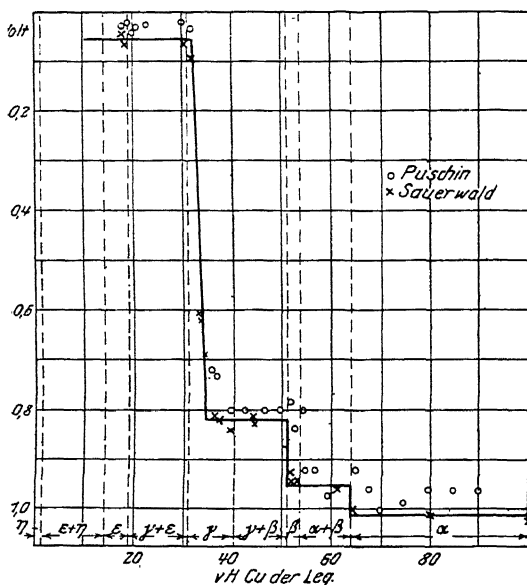



Abb. 351.
Spannungsdiagramm Zn–Cu bei 18°

Als Beispiel hierfür und für die starke Änderung der Spannungslinien mit der Temperatur seien diese Linien für die Zn–Cu-Legierungen aufgeführt. Abb. 351 gibt die Spannungslinien bei 18°, Abb. 352 bei 380°. Bei 18° ist die Spannung innerhalb der $\alpha$-Mischkristallreihe gegen Zn in $ZnSO_4$-Lösung unabhängig von der Zusammensetzung, beim Auftreten des $\beta$-Mischkristalls nimmt sie um einige 0,01 Volt ab; es macht sich hier der Einfluß der Verschiedenheit der Raumgitter der $\alpha$- und $\beta$-Mischkristalle geltend. Ungewöhnlich groß ist dieser Einfluß beim Auftreten des $\gamma$-Mischkristalls, bei dem die Spannung um mehr als 0,1 Volt abnimmt. Innerhalb der $\gamma$-Mischkristallreihe tritt eine starke Spannungsänderung ein. Man hat sie früher fälschlich einer Verbindung zugeschrieben. Nachdem die Spannung so stark bis fast auf die des Zn gesunken ist, ändert sie sich bis in die $\varepsilon$-Reihe nicht mehr und fällt beim Auftreten des $\eta$-Kristalls nochmals ein wenig, um hierbei die des Zn zu

Abb. 352.
Spannungsdiagramm Zn–Cu bei 380°

erreichen. Dem Verlauf der Spannungslinie entspricht auch das chemische Verhalten der Cu–Zn-Legierungen. Von 100—38,3% Cu fällen die Legierungen weder Cd, Tl und Pb, noch entwickeln sie Wasserstoff aus Säuren, während sie von 0—33,5% Cu diese Reaktionen veranlassen.

Merkwürdigerweise liegt hier die sprungartige Abnahme der Spannung nicht bei einem rationalen Molenbruch des Cu. $^1/_3$ Mol Cu würden 32,7% Cu und $^3/_8$ Mol Cu würden 36,35% Cu entsprechen, während der Sprung zwischen 33,5 und 34,3% Cu eintritt.[1])

Ganz anders verläuft die Spannungslinie bei 380°, nachdem bei dieser Temperatur der Platzwechsel der Cu- und Zn-Atome in den betreffenden Raumgittern sehr lebhaft geworden ist. Hier sinkt mit wachsendem Zn-Zusatz zum Cu die Spannung, gemessen in geschmolzenem $ZnCl_2$ gegen Zn, zuerst schnell, dann langsam, Abb. 352. In der Legierungsreihe, die aus $\alpha$- und $\beta$-Kristallen besteht, ist die Spannung von der Gesamtzusammensetzung unabhängig, sie sinkt dann in der $\beta$-Reihe wieder stärker und sollte in der Reihe $\gamma + \beta$ unveränderlich sein. Wesentlich ist, daß in der $\gamma$-Reihe der gewaltige Abfall der Spannung vollständig verschwunden ist. Innerhalb der Messungsfehler ist hier die Spannung unabhängig von der Zusammensetzung; sie sollte ein wenig abnehmen. Im großen und ganzen finden sich hier sehr ähnliche Verhältnisse wie bei den Cd-Amalgamen.

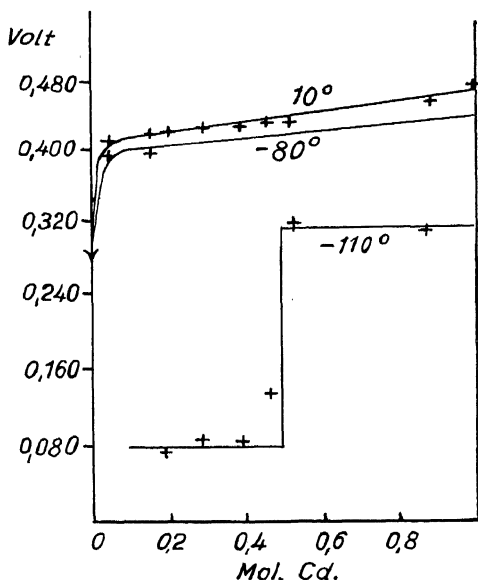



Abb. 353.
Spannungsdiagramm Hg–Cd

Den Einfluß der Temperatur auf die Spannungen von Mischkristallreihen zeigen auch die Cd-Amalgame. In Abb. 353 sind die

[1]) Betreffs der Gründe dieser Abweichung ist auf die Arbeit von F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 256 zu verweisen.

Spannungen dieser Amalgame in Abhängigkeit von ihrem Cd-Gehalt bei 10°, — 80° und — 110° wiedergegeben. Bei — 80° ist der Platzwechsel in den festen Amalgamen noch so erheblich, daß das Gleichgewicht mit dem Elektrolyten sich schnell einstellt. 30° tiefer ist aber der Platzwechsel schon so gering, daß sich die Amalgame mit weniger als 0,5 Mol Cd die Spannung des Hg und die mit mehr Cd die des Cd aufweisen.[1])

Die Messungen an den Legierungsreihen von Au mit Sn und Zn, sowie Ag mit Sn und Zn führten zu Ergebnissen[2]), die mit dem Feingefüge der Legierungen und der auseinandergesetzten Gleichgewichtstheorie nicht zu vereinbaren waren. Erst die chemische Untersuchung von lückenlosen Mischkristallreihen lehrte die Deutung dieser Spannungslinien. Die Unveränderlichkeit der Spannungen in den Au- oder Ag-reichen Mischkristallreihen ist eine Folge der Diffusionslosigkeit der Reihen, wodurch eine Schutzwirkung des unedleren Metalls durch das Edelmetall ermöglicht wird. Die fast diskontinuierliche Änderung der Spannung in der Mischkristallreihe Zn–Au von 0,45—0,64 Mol Au bei 0,5 Mol Au, Abb. 354, und die in der Reihe Zn–Ag von 0,11—0,29 Mol Ag bei 0,25 Mol Ag ist eine Folge davon, daß hier der Schutz des Zn durch Au oder Ag aufhört und dementsprechend die Spannung sich von der des Edelmetalls bis zu der des Zn ändert.

Abb. 354.
Spannungsdiagramm Zn–Au

## d) Feststellung geringer Löslichkeit eines unedlen in den Kristallen des edleren Metalles

Da Mischkristalle, welche reich an der edleren Komponente sind, die Spannung dieser Komponente gegen die unedlere zeigen,

[1]) G. Tammann u. C. F. Marais, Z. anorg. u. allg. Chem. **138** (1924), 165.
[2]) N. Puschin, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 1.

so muß die Spannung beim Sinken des Gehaltes der edleren Komponente unter den ihres gesättigten Mischkristalls auf den Wert Null fallen, wenn hierbei die Kristalle der unedleren Komponente oder eine nicht resistente Kristallart auftreten. Diesem Spannungsabfall soll folgende Änderung im Feingefüge der Legierungen entsprechen. Die Legierungen, welche die Spannungen der edleren Komponente aufweisen, bestehen nur aus Mischkristalliten; sobald die Spannung auf Null sinkt, tritt in den Legierungen eine zweite Kristallart auf. Aus den Beobachtungen von HERSCHKOWITSCH[1]) konnten für die folgenden Metallpaare ungefähre Löslichkeiten in den edleren Komponenten abgeleitet werden. Genauere Werte hat P. FUCHS[2]) festgestellt und den Nachweis geführt, daß beim Spannungssprunge die Änderung des Feingefüges durch Auftreten des Eutektikums stattfindet. Die folgenden Konzentrationen gesättigter Mischkristalle beziehen sich auf Temperaturen 30° unter der Temperatur des Beginns der Kristallisation.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cd–Sn | 0,015—0,025 | Mol | Cd |
| Cd–Pb | 0,085—0,095 | „ | „ |
| Cd–Bi | 0,001—0,003 | „ | „ |
| Zn–Bi | 0,075—0,085 | „ | Zn |
| Zn–Sn | 0,02 —0,03 | „ | „ |

### e) Die Spannungs-Konzentrationslinien beim Auftreten singulärer Kristallarten (Verbindungen)

Von den Mischkristallreihen mit normaler Verteilung der beiden Atomarten verhält sich ein Teil wie die eine Komponente und der andere Teil wie die andere. Das gilt auch für eine Reihe von Verbindungen, da in den Kristallen der Verbindungen die Verteilung beider Atomarten ebenfalls die normale ist. Im Temperaturgebiete fehlender Diffusion wird man daher betreffs Abhängigkeit der Spannung von der Zusammensetzung zwei Hauptfälle zu unterscheiden haben, auf die sich die komplizierteren zurückführen lassen.

1. Die Spannung der Verbindung $A_m B_n$ unterscheidet sich wenig von der der edleren Komponente, die Kristallart $A_m B_n$ verhält sich chemisch wie die edlere Komponente. In diesem Falle wird bei der Zusammensetzung $A_m B_n$ die Spannung fast auf die der edleren Komponente $B$ sinken, sowie in dem Kristallitenkonglomerat die unedlere Kristallart verschwindet (Abb. 355).

[1]) M. HERSCHKOWITSCH, Z. phys. Chem. **27** (1898), 123.
[2]) P. FUCHS, Z. anorg. u. allg. Chem. **109** (1920), 80.

2. Die Spannung der Verbindung $A_m B_n$ unterscheidet sich wenig von der der unedleren Komponente. Dann wird bei wachsendem Gehalt an $B$ die Spannung beim Verschwinden der $A$-Kristalle nur wenig sinken (Abb. 356).

Im ersten Falle wird die sprungweise Abnahme der Spannung leicht erkannt werden können. Man bleibt allerdings, wenn das Feingefüge der Legierungsreihe nicht bekannt ist, im Zweifel, ob es sich hier um das Verschwinden der Kristallart $A$ und das Auftreten von $B$ handelt, oder um die Resistenzgrenze einer Mischkristallreihe. Im zweiten Falle kann die Abnahme der Spannung bei $A_m B_n$ leicht übersehen werden, wenn ihr Betrag die Fehler der Bestimmungen

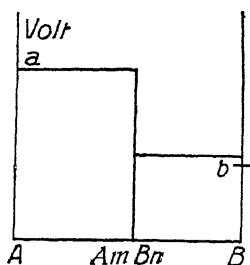
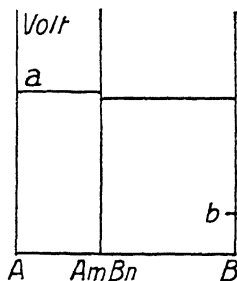



Abb. 355. Abb. 356.

Spannungsdiagramme mit einer Verbindung

nicht übersteigt. Die Festlegung der Spannungslinie ist daher kein geeignetes Mittel zur Erforschung des Feingefüges der Legierungen, zu welchem Zwecke sie mehrfach empfohlen wurde.

Beispiele hierfür sind:

1. Die von Puschin und Laschtschenko[1]) bestimmte Spannungslinie der Pd–Pb-Reihe (Abb. 357). Die Spannung der Legierungen von 0,33 Pd an ist innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche gleich der des Pd gegen Pb. Sinkt der Pd-Gehalt unter den von 0,33 Pd, so sinkt die Spannung der Legierungen gegen Pb auf den Nullwert, weil Pb-Kristalle in ihnen auftreten. Die verschiedenen Verbindungen haben Spannungen, die von der des Pd gegen Pb innerhalb der Fehlergrenzen nicht merklich verschieden sind.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung $Zn_3Sb_2$ um nur 0,04 Volt edler als Zn, und die Verbindung ZnSb verhält sich wie Sb, da sie sich in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) N. A. Puschin u. P. N. Laschtschenko, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 34.

nicht schneller als Sb löst, während die Verbindung $Zn_3Sb_2$ sich leicht in Salzsäure löst. Bei erhöhter Temperatur wird die Verbindung $Zn_3Sb_2$ merklich edler als Zn und die Verbindung ZnSb merklich unedler als Sb, was Abb. 358 zum Ausdruck bringt. Erst mit dem Eintreten der inneren Diffusion, bei der die Moleküle ZnSb oder $Zn_3Sb_2$ sich vollständig im Gitter zu bewegen beginnen, treten die diesen Verbindungen eigentümlichen Potentiale hervor.

Wenn die beiden Metalle unedler als Wasserstoff sind und das eine Metall besonders unedel ist, also zu den Metallen der Alkalien,

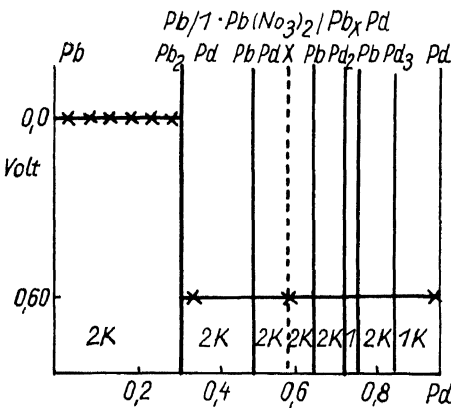



Abb. 357.
Spannungsdiagramm Pb–Pd

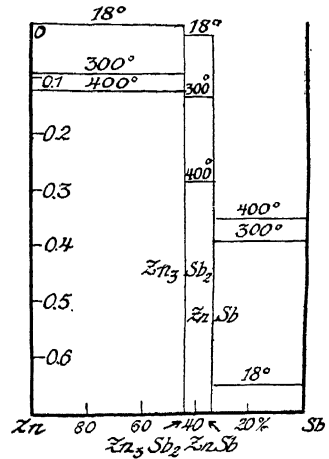



Abb. 358.
Spannungsdiagramm Zn–Sb

alkalischen Erden oder seltenen Erden gehört, dann tritt erfahrungsgemäß ein Schutz des unedleren Metalls durch das edlere nicht ein; die betreffenden Legierungsreihen zerrieseln an feuchter Luft, weil den in ihnen enthaltenen Verbindungen diese Eigentümlichkeit zukommt, oder sie oxydieren sich schnell. Für viele dieser Legierungsreihen sind in letzter Zeit die Spannungs-Konzentrationslinien von R. Kremann[1]) gemessen worden, wobei sich herausgestellt hat, daß die Feststellung bestimmter Spannungswerte auf große Schwierigkeiten stößt, weil die Oberflächen dieser Legierungen sich stark verändern.

Eine vollständige Zusammenstellung der Spannungen galvanischer Ketten mit Elektroden wechselnder Zusammensetzung verdanken wir R. Kremann.[2])

[1]) R. Kremann, Z. Metallk. 2 (1920), 24 vom Juni 1920 an.

[2]) R. Kremann, Elektrochem. Metallkunde, Berlin, Bornträger, 1920.

### f) Das Auftreten von Beladungen mit fremden Ionen

Wenn der feste Körper, dessen Oberfläche untersucht werden soll, ein metallischer Leiter ist, so braucht man ihn nur mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometers zu verbinden und das andere Quadrantenpaar und eine Vergleichselektrode zu erden. Taucht man den betreffenden Körper und die Elektrode in einen Elektrolyten, so entspricht die beobachtete Spannung der auf der Oberfläche des Körpers vorhandenen Kationenart. Taucht man beispielsweise PbS oder $Mn_2Si$ in eine Lösung von $H_2SO_4$, so zeigen sie, wenn sie sich längere Zeit in feuchter Luft befanden, nicht die Pb- oder Mn-Spannung, sondern die Wasserstoffspannung. Auf der Oberfläche hat ein Kationenaustausch mit dem Elektrolyten stattgefunden, die unedleren Metalle haben das edlere Wasserstoffion gefällt. Frisch geschmolzenes PbS oder $Mn_2Si$ zeigen dagegen in den Lösungen von Pb- oder Mn-Salzen die Pb- oder Mn-Spannungen, werden aber mit der Zeit edler und zeigen nach einigen Stunden die Wasserstoffspannung.[1])

Auf den Legierungen von Au, Ag und Cu mit unedleren Metallen zeigen sich solche Wasserstoffbeladungen nicht, wohl aber auf denen von Sb, Si, S und Se. Diese Wasserstoffbeladungen können ihrerseits durch Cu, Ag und Au leicht ersetzt werden. Wahrscheinlich betrifft dieser Kationenaustausch nur die äußerste Atomschicht. Danach sind die Anionen im Gitterverbande miteinander fester verknüpft, und die Kationen scheinen nur durch elektrische Kräfte im Gitterverbande festgehalten zu werden.

### g) Das Zerrieseln metallischer Verbindungen

Die Verbindungen von K, Na, Ca, Ce, Al und Mg mit Zn, Cd, Tl, Pb, Sn, Bi und Sb halten sich in trockener Luft, zerrieseln aber schnell zu schwarzen Pulvern in Luft mit geringen Wassergehalten.

Den binären Verbindungen kommt wie den Mischkristallreihen entweder das Potential der edleren Komponente oder das der unedleren zu.

Je unedler das unedlere Metall ist, um so mehr Atome des edleren sind nötig, um der Verbindung das Potential des edleren Metalls zu geben. Beim K und Na reichen sogar 12 Zn-Atome nicht hin, um die betreffenden Verbindungen so edel wie das Zn zu machen. 4 Ag-Atome auf 1 Ca-Atom können das Ca nicht schützen.

---

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920), 149.

Auffallend ist es, daß die Verbindungen von Metallen, die sich an der Luft durch Bildung von Schutzschichten gut halten, wie Al und Mg, mit edleren Metallen zerrieseln, wie AlSb, $Al_3Fe$, $MgZn_2$, MgCd, $Mg_2Pb$ und $Mg_2Sn$. Man darf wohl annehmen, daß bei diesen Verbindungen die Ausbildung schützender Häute durch die Gegenwart des zweiten Metalls behindert wird, und daß die Wirkung der Lokalelemente zwischen den beiden Atomarten die Zersetzung beschleunigt.

Bisher ist für keine binäre Verbindung der Nachweis erbracht, daß sie wirklich edler ist als die edlere Komponente.

Dagegen gibt es Verbindungen, die, obwohl beide Komponenten edler als Wasserstoff sind, doch vom Wasserdampf der Luft stark angegriffen werden. Auf den Schliffebenen der Verbindungen $Cu_2Sb$ und $Cu_3Sb$ bildet sich in feuchter Luft im Laufe einiger Wochen ein schwarzes Pulver. Die Verbindung $Cu_3Si$ zerrieselt an feuchter Luft, nach 4 Jahren war ein Stück von 20 g zum größten Teil in ein schwarzes Pulver zerfallen. Das Si wird zu Kieselsäurehydrat, das Cu wird nicht oxydiert.

## 10. Der Abbau binärer Mischkristalle

Wenn man einem Mischkristall, in dem die Atome der unlöslichen Komponente (*A*) nur von denen der löslichen (*B*) umgeben sind, die lösliche Komponente entzieht, so sind vier Fälle möglich:

1. Die unlösliche *A*-Komponente hinterbleibt als atomistischer Staub oder als Konglomerat von Partikeln regelloser Atomgruppierung.

2. Die *A*-Atome vereinigen sich während ihrer Entfernung aus dem ursprünglichen Gitter zu mikroskopischen Kriställchen.

3. Die *A*-Atome gehen während ihrer Loslösung aus dem ursprünglichen Gitter mit dem Lösungsmittel oder mit in ihm gelösten Stoffen Verbindungen ein, obwohl die *A*-Komponente als derbe Masse von dem Lösungsmittel nicht angegriffen wird.

4. Die freien Atome können sich untereinander verbinden, und an diese Kette lagern sich andere Atome an.

Bei den Mischkristallen des Au mit Ag und wahrscheinlich auch bei den mit anderen Metallen tritt bei Extraktion des Ag durch Salpeter- oder Schwefelsäure nur der Fall 2 ein.[1])

Bei den Mischkristallen des Pt mit Ag oder Cu treten die Fälle 2 und 3 gleichzeitig ein. Bei ihrer Extraktion geht ein Teil

---

[1]) Näheres über Scheidegold und die Löslichkeit von Pt aus seinen Legierungen: G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 281.

des Pt in Lösung, ein anderer Teil bleibt im Rückstande. Das Verhalten der Legierungen von Pt mit Pb, Bi oder Zn, die neben diesen Metallen noch Pt-Verbindungen enthalten, ist von dem der Mischkristalle nicht wesentlich verschieden.[1])

Die Mischkristalle des Fe mit Si geben bei der Behandlung mit Salzsäure ausschließlich Kieselsäure. Siliciumwasserstoff tritt aber auf, wenn das Si sich im Gitterverbande mit Mg als $Mg_2Si$ befindet.[2])

Die Mischkristalle des Fe mit Kohlenstoff geben, wie die Verbindung $Fe_3C$ bei ihrer Lösung in Salzsäure, fast nur Kohlenwasserstoffe, und zwar vom Methan bis zu solchen mit langen Ketten. Im Mischkristall mit 0,7% $C = 1/_{32}$ Mol $C$ ist bei normaler Verteilung beider Atomarten im Gitter jedes $C$-Atom nur von Fe-Atomen umgeben; es wäre also bei der Einwirkung von HCl auf einen solchen gehärteten Stahl nur die Entwicklung von Methan zu erwarten. Andererseits müssen sich im $Fe_3C$ Ketten von Kohlenstoffatomen finden, die viele Millionen von Atomen enthalten. Wenn in Wirklichkeit die Kohlenwasserstoffgemische, die jene beiden Ausgangskörper liefern, nicht wesentlich verschieden sind, so wäre hieraus zu schließen, daß im ersten Falle die Kohlenstoffatome während der Hydrierung sich zu Ketten binden, und daß im zweiten Falle die ganz langen schon vorhandenen Ketten entweder in sehr viele Stücke oder in einzelne Atome zerfallen, die sich wieder zu neuen Ketten zusammenfinden. Während in starker Salzsäure $Fe_3C$ und gehärteter Stahl sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes lösen, geben sie, in Salpetersäure gelöst, durch komplizierte Kohlenstoffverbindungen dunkel gefärbte Lösungen. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt wächst die Intensität der Färbung, worauf sich die Kohlenstoffbestimmung nach EGGERTZ gründet.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf $Mg_2Si$ entstehen $H_2$, $[SiO(OH)_2]_n$, und 23% des Si gehen in ein Gemenge von $SiH_4$, $Si_2H_6$, $Si_3H_8$, $Si_4H_{10}$ und höheren Hydriden des Si über.[3]) Aus den Mg–Si-Schmelzen kristallisiert nur eine Verbindung, $Mg_2Si$. Im Raumgitter dieser Verbindung sind die verschiedenen Si-Atome in gleicher Weise mit den Mg- und Si-Atomen umgeben, und doch bilden sich eine

[1]) Näheres über Scheidegold und die Löslichkeit von Pt aus seinen Legierungen: G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 281.

[2]) Betreffs der Atomverteilung im gleichen Gitter besteht zwischen einem Mischkristall mit normaler Verteilung beider Atomarten und einer chemischen Verbindung kein Unterschied, da auch in den kristallisierten Verbindungen die Verteilung die normale sein muß.

[3]) A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. **49** (1916), 111.

Reihe verschiedener Siliciumwasserstoffe: 40% $SiH_4$, 30% $Si_2H_6$, 16% $Si_3H_8$, 8% $Si_4H_{10}$ und 6% höherer Hydride, weil die Si-Atome in statu nascendi sich zum Teil untereinander und dann erst mit H verbinden.

## 11. Die nichtrostenden Stähle

Durch Eintauchen von Fe in starke Salpetersäure oder durch anodische Polarisation in einer Lösung von Schwefelsäure verliert es die Fähigkeit, Ag oder Cu aus den Lösungen ihrer Sulfate zu fällen. Dieser passive Zustand des Fe ist aber ein sehr vorübergehender. Dagegen wird aluminothermisch hergestelltes Cr von selbst passiv. In verdünnter Salzsäure, besonders in warmer, werden sowohl Fe als auch Cr alsbald aktiv und lösen sich unter Wasserstoffentwicklung, ebenso ist die kathodische Polarisation in einer Säure ein Mittel, um beide Metalle aktiv zu machen. Aber während Fe nach dieser Behandlung in Schwefelsäurelösung oder fast reinem Wasser aktiv bleibt und sich auflöst oder oxydiert, wird das Cr von selbst passiv, löst sich nicht und oxydiert sich auch nicht. Es ist zu vermuten, daß in der Mischkristallreihe, die Fe mit Cr von 0—30% Cr bildet, das Cr von einem gewissen Gehalt an seine Fähigkeit, von selbst passiv zu werden, dem Fe übertragen wird, aber über diesen Cr-Gehalt lassen sich a priori keine Angaben machen.

Dieser Cr-Gehalt ist in folgender Weise bestimmt worden. Mißt man nach kathodischer Polarisation in 0,05-molarer $H_2SO_4$ die Spannungsänderungen der Chromstähle, so ergibt sich, daß die Stähle mit mehr als 15% Cr von selbst edler werden, während die mit weniger Cr im wesentlichen ihre unedle Spannung behalten. Durch anodische Polarisation werden die Cr-Stähle wesentlich edler, doch nimmt diese edle Spannung mit der Zeit ab, um bald die nach kathodischer Polarisation sich einstellende Spannung zu erreichen.

Die nach kathodischer oder anodischer Polarisation sich einstellenden Endspannungen, gemessen gegen die Wasserstoffelektrode, sind im folgenden für einige Chromstähle zusammengestellt.[1])

| % Cr | Nach kathodischer Polarisation | Nach anodischer Polarisation |
|---|---|---|
| 0 | — 0,25 | — 0,27 Volt |
| 10 | — 0,29 | — 0,30 |
| 15 | — 0,27 | — 0,27 |
| 20 | + 0,55 | + 0,58 |
| 20 | + 0,62 | + 0,57 |
| 40 | + 0,61 | + 0,58 |

[1]) G. TAMMANN u. E. SOTTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 257.

Die Stähle mit 15% und weniger Cr werden auch nach anodischer Polarisation so unedel wie nach kathodischer, aber die mit 20% und mehr Cr werden auch nach kathodischer Polarisation von selbst edel.

Auch in anderer Weise läßt sich zeigen, daß die Chromstähle ihrer Passivierungsfähigkeit nach in zwei verschiedene Gruppen zerfallen. Bei anodischer Polarisation lösen sich unter 0,9 Volt die Stähle von 0—15% Cr, werden aber beim Überschreiten dieser Spannung passiv. Die Stähle mit 20—40% lassen bis zu 2,1 Volt nur ganz schwache Ströme durch. Während die erste Reihe der Cr-Stähle zuerst aktiv ist und über 0,9 Volt passiv wird, ist die zweite von vornherein passiv und einer Pt-Elektrode ähnlich.

Durch Kaltbearbeitung, Schmirgeln und Polieren, wird die Passivierung behindert, infolgedessen gibt ein Stahl nach solcher Behandlung merkliche Mengen an Schwefelsäure ab, da auf seiner Oberfläche Bezirke verschiedenen Potentials vorhanden sind. Schlägt man in einen V 2A-Stahl Nummern und schleift dann die Oberfläche ab, so daß die Nummern nicht mehr zu sehen sind, so beginnt in Schwefelsäurelösung die Gasentwicklung an den Stellen unter den Nummereindrücken, und die Nummern treten wieder hervor.[1])

Es wird von einer Reihe von Legierungen, welche außer Cr hauptsächlich Fe, Co oder Ni enthalten, behauptet, daß sie „säurefest“ sind und sich sogar als Pt-Ersatz eignen, doch ist damit nur gemeint, daß sie von stärkerer Salpetersäure nicht angegriffen werden. In verdünnter, besonders warmer Salzsäure lösen sie sich wie alle passiv werdenden Metalle. Wirklich säurefeste Legierungen lassen sich nur herstellen, wenn ein unedleres Metall mit einem edleren, dessen Spannung edler ist als die des Wasserstoffs, eine Mischkristallreihe bildet, dann reicht die Einwirkung der Salzsäure von 0 bis $^2/_8$ oder $^4/_8$ Mol des edleren Metalls. Während es sich in diesen Fällen um eine beständige Schutzwirkung des edleren Metalls handelt, ist bei den passivierbaren Legierungen nur ihre Oberfläche durch eine locker gebundene Sauerstoffschicht geschützt. Dadurch ist die Labilität des passiven Zustandes verständlich. Durch Wasserstoffionen wird die schützende Sauerstoffschicht bei kathodischer Polarisation oder bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure leicht entfernt. Beim Cr bildet sich diese Schutzschicht leicht von selbst

[1]) J. Fritz, Krupp'sche Monatshefte **11** (1930), 267.

wieder, sowohl im Wasser als auch an der Luft, während das aktive Fe der Rostbildung anheimfällt, weil auf ihm die schützende Sauerstoffschicht sich nicht hält und das unedle Fe Wasser zersetzt unter Bildung von $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$ und Wasserstoff.

## 12. Das Anlaufen von Legierungen

### a) Das Anlaufen der Kohlenstoffstähle[1])

Abb. 359 gibt die Anlauffarben und die ihnen entsprechenden Luftschichtdicken für Zementit ($Fe_3C$) in Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit wieder. Bei verschiedenen Temperaturen nimmt die Verdickungsgeschwindigkeit der Oxydschicht bei derselben Dicke

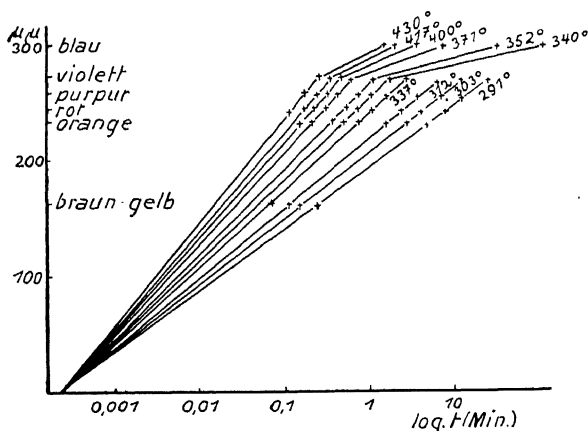



Abb. 359.
Der Anlauf von primärem Zementit

stark ab, mit ihr die Durchlässigkeit der Schicht für Sauerstoff; beim Fe ist das nicht der Fall. Das hängt mit der Bildung von CO oder $CO_2$ zusammen, die gegen den Sauerstoff diffundieren müssen und an der Oberfläche des Zementits adsorbiert werden können.

Der perlitische Zementit läuft schneller an als der primäre Zementit und viel langsamer als der ihn umgebende Ferrit. Der blau angelaufene perlitische Zementit hebt sich sehr schön von dem Ferrit ab, der schon die ganze Farbenskala der ersten und zweiten Ordnung durchlaufen hat.

Da die Anlauffarben unter 200° sich nur sehr langsam ausbilden und der Martensit bei 200° in Troostit übergeht, so kann der Anlauf nur auf dem Troostit beobachtet werden, die Zeiten, in

[1]) G. Tammann u. G. Siebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 297.

denen auf dem Perlit und Troostit dieselben Farben bei derselben Temperatur erscheinen, sind bei makroskopischer Beobachtung einander fast gleich, weil der Troostit nur ein feinkörniger Perlit ist.

### b) Das Anlaufen der Eisen–Nickelstähle[1])

Die den Anlauffarben entsprechenden Luftschichtdicken für gleiche Zeiten in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt der Stähle sind in Abb. 360 dargestellt. Innerhalb der Grenzen einer Mischkristallreihe ändern sich die Dicken der Anlaufschichten linear mit dem

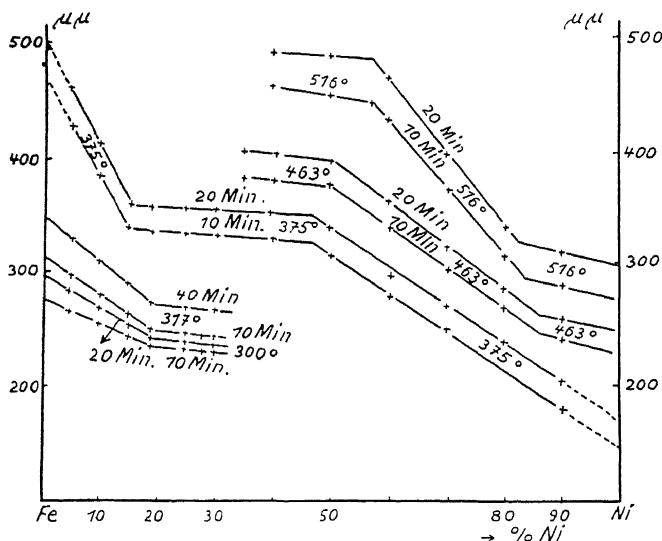



Abb. 360.
Änderung der Dicken der Anlaufschicht mit dem Nickelgehalt

Nickelgehalt, in verschiedenen Mischkristallreihen haben aber diese Geraden verschiedene Neigungen. Trägt man die Nickelgehalte und Temperaturen der Schnittpunkte der Geraden in das Zustandsdiagramm der Nickelstähle Abb. 361 ein, so sieht man, daß sie auf die Gleichgewichtskurven der Mischkristalle des $\alpha$- und $\beta$-Nickels sowie des $\alpha$- und $\gamma$-Eisens fallen.

Von dem Gitter des Mischkristalls, ob es kubisch raumzentriert ($\alpha$-Fe) oder kubisch flächenzentriert ($\gamma$-Fe) ist, hängt also die Durchlässigkeit der oxydischen Anlaufschicht für Sauerstoff ab. $\beta$- und $\alpha$-Ni haben beide dasselbe flächenzentrierte Gitter, die Parameter beider Gitter sind nur sehr wenig verschieden, und dasselbe gilt

[1]) G. Tammann u. G. Siebel, Z. anorg. Chem. 148 (1925), 297.

für die beiden entsprechenden Mischkristallreihen, und doch ändern sich in beiden Reihen die Dicken der Anlaufschichten und ihre Durchlässigkeiten für Sauerstoff in ganz verschiedener Weise mit dem Ni-Gehalt. Die Mischkristalle des $\alpha$-Ni sind ferromagnetisch, und die des $\beta$-Ni sind paramagnetisch. Die Durchlässigkeit der Anlaufschicht erinnert sich gewissermaßen ihres Ursprunges.

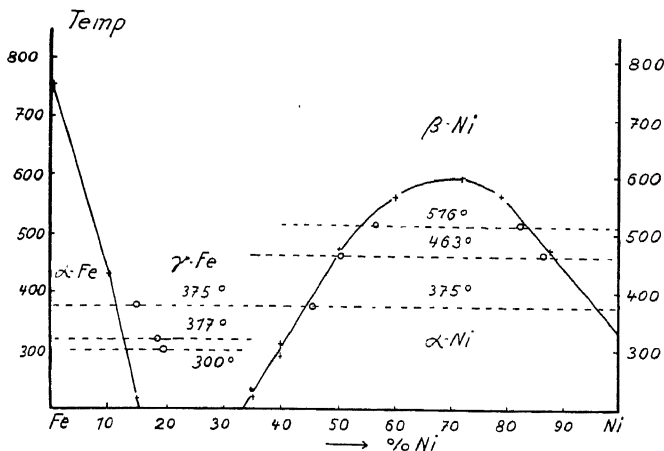



Abb. 361.
Fe–Ni-Diagramm und Dickenänderung der Anlaufschicht

### c) Das Anlaufen von V-, Al- und Si-Stählen

Die Dicken der Anlaufschichten auf Vanadinstählen nach ein und derselben Zeit bei einer bestimmten Temperatur nehmen mit wachsendem V-Gehalt auf zwei Geraden ab, die Schnittpunkte der beiden Geraden liegen auf der Linie des Verlustes der Magnetisierbarkeit der V-Stähle, also ganz wie bei den Ni-Stählen.

Die Anlaufgeschwindigkeit des Eisens wird durch Zusatz von Si, Sn und Al stark herabgedrückt. Auf dem Al selbst bilden sich keine Anlauffarben, weil die schützende Oxydschicht wegen ihrer geringen Durchlässigkeit für Sauerstoff so dünn bleibt (unter 150 $\mu\mu$), daß sie noch keine Farbe erzeugt. Die geringe Durchlässigkeit der $Al_2O_3$-haltigen Schichten auf Aluminiumstählen schützt diese Stähle vor der Oxydation bei Glühtemperaturen und macht sie daher geeignet für Feuerroste und andere erhöhten Temperaturen ausgesetzte Werkstücke.

Bei 1000° nimmt die Gewichtszunahme Al-haltiger Eisenstäbe bei einem Al-Gehalt zwischen 4—9% Al fast auf Null ab.[1]) Zum Schutz

[1]) A. Hauttmann, Stahl u. Eisen 51 (1931), 65.

der Stähle überzieht man sie durch Eintauchen in flüssiges Al oder durch Alitierung, Glühen in gepulvertem Ferroaluminium mit 55% Al, mit einer Al-reichen Schicht.

In einer stark alkalischen Lösung von Natriumpikrat bei 95° bilden sich auf Si-haltigen Eisenplättchen leuchtende Anlauffarben. Hier wächst mit wachsendem Si-Gehalt die Anlaufgeschwindigkeit. Abb. 362 gibt nach F. Körber[1]) die Anlauffarben und die den

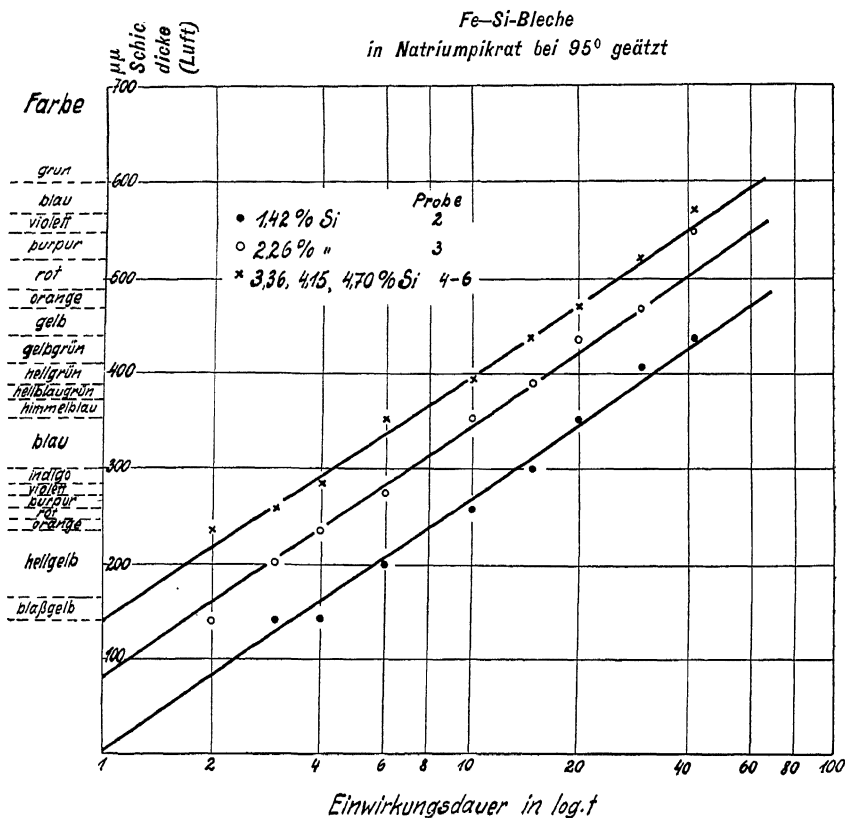



Abb. 362.
Der Anlauf von Si-Stählen

Farben äquivalenten Luftschichtdicken in Abhängigkeit vom Logarithmus der Anlaufszeit wieder.

Auch der Anlauf der Cu–Au-Mischkristalle ist eingehend untersucht worden.[2])

[1]) F. Körber, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 267.

[2]) G. Tammann u. W. Rienäcker, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926), 261.

# III. Die Dreistoffsysteme

Die Theorie der Dreistoffsysteme ist von ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS auf Grund der von GIBBS gemachten Andeutungen entwickelt worden. Besonders SCHREINEMAKERS[1]) hat sich der Pflege dieses Gebietes gewidmet und die hier vorliegenden, häufig ziemlich komplizierten Verhältnisse klargestellt. Im folgenden soll nun nicht die Theorie der Dreistoffsysteme entwickelt werden, sondern es sollen nur einige Fälle und einige häufiger vorkommende Aufgaben aus diesem Gebiete besprochen werden. So hat es manchmal ein besonderes Interesse, die Zusammensetzung der ternären Mischung mit dem tiefsten Schmelzpunkte festzustellen. Oder es entsteht die Frage, bei welcher Zusammensetzung in einer ternären Mischkristallreihe das Maximum einer Eigenschaft, wie des elektrischen Widerstandes, der Duktilität, der Zugfestigkeit usw. liegt. Wer die Elemente der Theorie des Dreistoffsystems nicht kennt, wird diesen Fragen gegenüber ziemlich hilflos sein. Jedenfalls wird man sich viel unnütze Arbeit ersparen, wenn man die Lösung der Aufgabe auf Grund der Theorie aufnimmt und nicht der reinen Empirie verfällt.

Die Zahl der bearbeiteten Dreistoffsysteme metallischer Körper wächst mit der Zeit stark an. Bei der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme ternärer metallischer Systeme kommt es hauptsächlich darauf an, die Grenzen der Mischungslücken im isotropen und anisotropen Zustande festzustellen.

Von größter Bedeutung für die Metallurgie, die Chemie der Schlacken, sind die binären und ternären Diagramme der Oxyde: $SiO_2$, $Al_2O_3$, $CaO$, $MgO$, $FeO$, $MnO$, $Na_2O$ und $K_2O$.[2])

---

[1]) F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. **50** (1905), 169; **51** (1905), 547; **52** (1905), 513 und Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, III. Die ternären Gleichgewichte von F. A. H. SCHREINEMAKERS.

[2]) W. EITEL, Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig, L. Voss 1929.

## 1. Die Darstellung der Zusammensetzung einer ternären Mischung

Wenn bei der Darstellung der Zusammensetzung alle möglichen Mischungen berücksichtigt werden sollen, so wählt man am zweckmäßigsten die Fläche eines gleichseitigen Dreiecks zur Darstellung der Konzentrationen. Die reinen Komponenten $A$, $B$ und $C$ entsprechen den Ecken des Dreiecks, die Seiten des gleichseitigen Dreiecks den drei binären Mischungsreihen $AB$, $AC$ und $BC$ und die Punkte der Dreiecksebene selbst den ternären Mischungen (Abb. 363).[1])

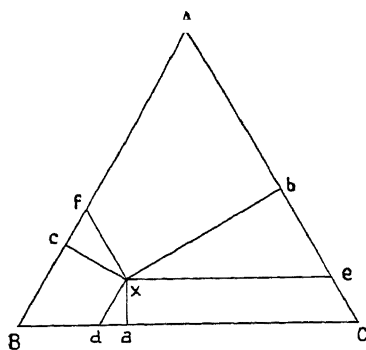



Abb. 363.
Darstellung einer ternären Mischung

Die Darstellung der Mischungszusammensetzung im gleichseitigen Dreieck gründet sich auf die beiden folgenden Eigenschaften desselben:

1. Die Summe der Abstände jedes Punktes im gleichseitigen Dreieck von den drei Seiten desselben ist gleich der Höhe.

2. Legt man durch einen beliebigen Punkt $x$ im gleichseitigen Dreieck Parallelen zu den drei Dreieckseiten, so ist die Summe ihrer Stücke $xd$, $xe$ und $xf$ gleich einer Dreiecksseite (Abb. 363), und da die drei rechtwinkligen Dreiecke $axd$, $bxe$ und $cxf$ einander ähnlich sind, so gilt:

$$xa : xb : xc = xd : xe : xf\,.$$

Die Ermittlung des einer gegebenen Zusammensetzung der ternären Mischung entsprechenden Punktes ist leicht auszuführen.

Die Prozentgehalte der Mischung an $A$, $B$ und $C$ seien $p$, $q$ und $r$. Alle Mischungen mit $p\,\%\ A$ liegen auf einer Parallelen zu der $A$ gegenüberliegenden Seite $BC$. Diese Parallele schneidet von allen von $A$ ausgehenden Geraden den Bruchteil $p/100$ ab. Für die Mischungen mit $p\,\%\ B$ bzw. $r\,\%\ C$ erhalten wir entsprechende Parallelen zu $AC$ bzw. $AB$. Die drei Parallelen schneiden sich in

[1]) Will man nur die Mischungen, welche an einer der Komponenten, z. B. $A$, reich sind, zur Darstellung bringen, so rechnet man die Mengen von $B$ und $C$ auf eine konstante Menge von $A$ um. Die Mengen von $B$ oder $C$ können dann auf je einer der beiden Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen werden. Die Mischungen, welche $B$ und $C$ enthalten, werden durch Punkte der Koordinatenebene dargestellt.

einem Punkte, welcher der gegebenen Zusammensetzung der Mischung entspricht.

Teilt man die drei Dreiecksseiten in je 100 gleiche Teile und legt durch die Teilpunkte drei Scharen von Parallelen, so kann man den Punkt, welcher einer gegebenen Zusammensetzung in Gewichts- oder Atomprozenten entspricht, sofort angeben. Man zählt entsprechend der gegebenen Prozentzahl der einzelnen Komponenten, von der dem Punkte der reinen Komponente gegenüberliegenden Seite ausgehend, die Parallelen ab. Die Abzählung für zwei Komponenten genügt, der Schnittpunkt der beiden so ermittelten Parallelen ist der gesuchte Punkt. Die Abzählung der Parallelen für die dritte Komponente kann zur Kontrolle der beiden ersten Zählungen dienen; die dritte Parallele muß durch den Schnittpunkt der beiden anderen gehen.[1])

Zwei Schnitte im Dreieck sind von besonderer Bedeutung: Auf einem Schnitt parallel einer der Dreiecksseiten ist der Gehalt der Komponente unveränderlich, die dieser Dreiecksseite gegenüberliegt. Auf einem Schnitt, welcher durch einen Eckpunkt des Dreiecks gelegt wird, ist das Verhältnis der Mengen der beiden Komponenten unveränderlich, durch deren Eckpunkte der Schnitt nicht geht. Scheidet sich eine der Komponenten im reinen Zustande als Gas, Flüssigkeit oder Kristall aus der Mischung aus, so muß sich die Zusammensetzung der zurückbleibenden Mischung auf einer Geraden bewegen, die durch den Zusammensetzungspunkt der Mischung und den Eckpunkt der zur Ausscheidung gelangenden Komponente geht. Der Punkt, der die Zusammensetzung der zurückbleibenden Mischung darstellt, wird sich hierbei von der betreffenden Dreiecksecke fortbewegen.

## 2. Die Kristallisation im Dreistoffsystem

### a) Die drei Komponenten bilden miteinander weder Verbindungen noch Mischkristalle und sind im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar

Trägt man senkrecht zur Konzentrationsfläche die Gleichgewichtstemperaturen auf, so liegen die Temperaturen, bei denen eine Kristallart mit ternären Schmelzen im Gleichgewicht ist, auf einer Fläche, die vom Schmelzpunkt der betreffenden Kristallart

[1]) Dreiecks-Koordinatenpapier wird von SCHLEICHER u. SCHÜLL, Düren, angefertigt.

sich zu tieferen Temperaturen hin senkt. Jeder der drei Komponenten wird eine solche Fläche entsprechen, in deren Punkten die Kristalle je einer Komponente mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sind. Je zwei dieser drei Flächen des Beginns der Kristallisation schneiden sich in einer räumlichen Kurve, auf der zwei Kristallarten mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sind. Diese drei räumlichen Schnittkurven werden offenbar von den drei eutektischen Punkten der drei binären Systeme ausgehen und sich schließlich bei einer Temperatur schneiden, die unterhalb der des tiefsten binären eutektischen Punktes liegt. In diesem Punkte sind die Kristalle der drei Komponenten mit einer Schmelze im Gleichgewicht. Diese ist also an allen drei Kristallarten gesättigt und kristallisiert infolgedessen vollständig bei konstanter Temperatur.

Abb. 364.
Dreistoffsystem ohne Mischkristallbildung

Abb. 364 gibt eine Ansicht des räumlichen Modells, an dem man den Verlauf der Kristallisation der verschieden zusammengesetzten Mischungen ablesen kann. Die Projektionen der Punkte des Raummodells auf die Dreiecksebene geben die Zusammensetzung der betreffenden Phase an. Sie sind mit dem entsprechenden Buchstaben bezeichnet, der zur Unterscheidung mit einem Strich versehen ist.

Die Kristallisation einer Schmelze der Zusammensetzung $\alpha'$ wird, wenn keine Unterkühlung eintritt, im Punkte $\alpha$ unter Ausscheidung von $A$-Kristallen beginnen. Infolgedessen wird die Schmelze $A$-ärmer, und ihre Zusammensetzung bewegt sich auf einer durch die Punkte $A'$ und $\alpha'$ gehenden Geraden von $\alpha'$ nach $\beta'$. Hierbei ändert sich die Temperatur auf der Raumkurve $\alpha\,\beta$, der Schnittlinie der Fläche $A\ r\ o\ p$ der primären Ausscheidung von $A$ mit einer Ebene, welche die Dreiecksebene $A'\,B'\,C'$

in der Geraden $A'\ \beta'$ rechtwinklig schneidet. Der Punkt $\beta$ liegt auf der Raumkurve $r\ o$, auf der die Kristalle von $B$ und $A$ mit einer Reihe von ternären Schmelzen im Gleichgewicht sind. Es werden also, wenn Unterkühlungen ausgeschlossen sind, im Punkte $\beta$ Kristalle von $B$ sich auszuscheiden beginnen. Unter gleichzeitiger Abscheidung von $A$- und $B$-Kristallen ändert sich dann die Zusammensetzung der Schmelze von $\beta'$ bis $o'$ und die Temperatur von $\beta$ bis $o$. Da die Schmelze $o'$ bei der Temperatur des Punktes $o$ an allen drei Kristallarten gesättigt ist, so muß sie bei weiterer Wärmeentziehung bei konstanter Temperatur in die drei Kristallarten des ternären Eutektikums zerfallen.

Auf der Abkühlungskurve der Schmelze $\alpha'$ findet man die erste Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit in Form eines Knickes bei der Temperatur des Punktes $\alpha$, eine zweite bei der des Punktes $\beta$ und schließlich einen Haltepunkt bei der Temperatur des Punktes $o$. Dieser Haltepunkt wird auf den Abkühlungskurven aller ternären Mischungen auftreten. Seine Zeitdauer wird bei gleichen Mengen der Schmelzen und bei gleichen Abkühlungsbedingungen für die Schmelze $o$ am größten sein und proportional der Entfernung von $o$ abnehmen, bis sie auf den Seiten des Dreiecks verschwindet. Es werden also die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional sein den Abständen der Punkte der Ebenen eines Tetraeders von seiner Grundebene, der Ebene des gleichseitigen Dreiecks $a\ b\ c$ (Abb. 364 unterer Teil). Die Spitze des Tetraeders ($o$) wird senkrecht unter dem eutektischen Punkte $o$ liegen.

Über die Abhängigkeit der Temperaturen des zweiten Knickes auf den Abkühlungskurven von der Zusammensetzung der Schmelzen kann man folgendes sagen.

Alle Schmelzen, aus denen sich primär dieselbe Kristallart ausscheidet, und deren Zusammensetzungen auf einer und derselben Geraden liegen, die durch den Eckpunkt des Konzentrationsdreiecks geht, der die betreffende reine Kristallart bezeichnet (z. B. Linie $A'\ \beta'$, Abb. 364), werden den zweiten Knick bei derselben Temperatur haben. Abb. 365 verdeutlicht diese Behauptung. Die Flächen des Beginns der Kristallisation sind hier fortgelassen, und von den Raumkurven, auf denen zwei Kristallarten mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind, ist nur die Kurve $p\ o$ gezeichnet; ihre Projektion auf die Ebene des Konzentrationsdreiecks $A'B'C'$ ist die Kurve $p'\ o'$.

Die Schmelzen, deren Zusammensetzungen innerhalb des Teildreiecks $A'\ o'\ p'$ auf derselben, durch $A'$ gehenden Geraden liegen,

haben, durch Ausscheidung von $A$, im Schnittpunkte der Geraden mit $o'\,p'$ dieselbe Zusammensetzung erhalten. Infolgedessen werden sich aus ihnen die ersten $B$-Kristalle bei derselben Temperatur bilden, wenn Unterkühlungen ausgeschlossen sind.

Diese sekundäre Kristallisation wird in Mischungen, deren ursprüngliche Zusammensetzungen in das Teildreieck $A'\,o'\,p'$ fallen, auf einer Fläche eintreten, die in folgender Weise entsteht. Läßt man eine Gerade, welche die Gerade $a\,a'$ und die Kurve $p\,o$ berührt, parallel der Dreiecksebene $A'\,B'\,C'$ gleiten, so erhält man die gesuchte Fläche der sekundären Kristallisation $a\,p\,o\,a'$. Solcher Flächen gibt es sechs. Die beiden Endpunkte der gleitenden Geraden, welche diese Flächen erzeugen, geben die beiden Phasen an, die jeweils miteinander im Gleichgewicht sind.

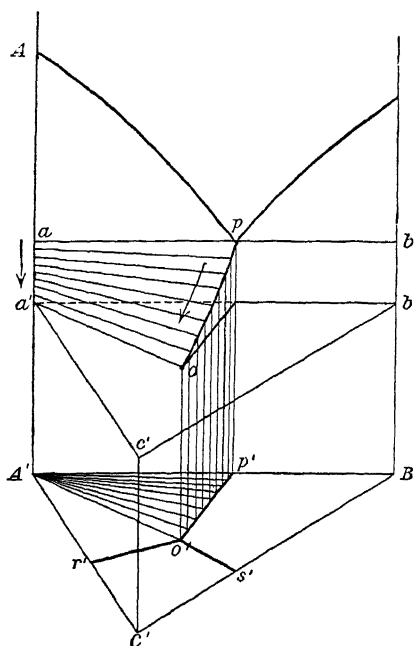



Abb. 365.
Zur Veranschaulichung des Kristallisationsverlaufes

Man kann nun leicht einsehen, in welcher Weise sich die Temperatur des zweiten Knicks auf den Abkühlungskurven beliebiger Schnitte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändern wird. Überschreitet die Zusammensetzung die Grenzen eines der sechs Teildreiecke, über denen je eine Fläche der sekundären Kristallisation liegt, so tritt eine plötzliche Änderung im Verlauf der Kurve der sekundären Kristallisation ein. Es wird beispielsweise auf einem Schnitt parallel zu $A'\,B'$, zwischen $o'$ und $A'\,B'$, die Temperatur der sekundären Kristallisation mit wachsendem Gehalt an $B$ zuerst sinken, nach Überschreitung von $A'\,o'$ steigen, nach Überschreitung von $o'\,p'$ wieder sinken und schließlich nach Überschreiten der Geraden $B'\,o'$ wieder steigen.

Auf Grund dieser genaueren Beschreibung des Kristallisationsverlaufes in ternären Schmelzen bei Ausscheidung der reinen Komponenten haben Sahmen und v. Vegesack[1]) die Aufgabe gelöst,

[1]) R. Sahmen u. A. v. Vegesack, Z. phys. Chem. 59 (1907), 257.

durch Bestimmung einer möglichst kleinen Anzahl von Schnittdiagrammen die Konzentration des ternären eutektischen Punktes zu finden.

Zu diesem Zweck braucht man nur ein Schnittdiagramm über einem Schnitt parallel einer der Dreiecksseiten oder die Schnittdiagramme über zwei durch einen Eckpunkt des Dreiecks gehenden Schnitten zu bestimmen.

In Abb. 366 bezeichnet die Parallele $c' d'$ zur Dreiecksseite $B' C'$ den Schnitt, dessen Diagramm durch Abb. 367 dargestellt wird. Die beiden Kurven des Beginns der Kristallisation, $c\, m_2$ und $d\, m_2$,

Abb. 366.
Zur Bestimmung der ternären eutektischen Konzentration

Abb. 367.
Schnittdiagramm parallel zu einer Dreieckseite der Abb. 366

müssen sich auf der Raumkurve des Gleichgewichts zweier Kristallarten mit einer Schmelze, also bei der Konzentration $m_2'$, schneiden.

Von $m_2$ aus werden zwei Kurven der sekundären Kristallisation nach tieferen Temperaturen gehen. Die eutektische Temperatur wird von ihnen in den Punkten $o_3$ und $o_4$ erreicht, denen die Konzentrationen $n_2'$ und $n_3'$ entsprechen. Den Abkühlungskurven dieser Konzentrationen fehlen die Knicke sekundärer Kristallisation.

Im Schnittdiagramm Abb. 367 besteht die Kurve der sekundären Kristallisation aus vier Ästen. Die Schnittpunkte $o_3$ und $o_4$ je zweier dieser Äste müssen senkrecht über den Geraden $B' o'$ und $C' o'$ liegen, und zwar über den Schnittpunkten dieser beiden Geraden mit der Parallelen $c' d'$ (Abb. 366). Diesen Schnittpunkten entsprechen die Konzentrationen $n_2'$ und $n_3'$. Nur die Schmelzen $n_2'$ und $n_3'$ können nach Abscheidung von $B$ bzw. $C$ (ohne sekundäre Kristallisation einer zweiten reinen Komponente) die Zusammen-

setzung von $o'$ annehmen, weil $n_2'$ und $n_3'$ auf den Geraden $B'o'$ und $C'o'$ liegen. Bestimmt man also die Abkühlungskurven von acht Schmelzen, von denen je zwei rechts und links von den Punkten $o_3$ und $o_4$ liegen, so wird man die Schnittpunkte der Kurven ihrer zweiten Knicke, $o_3$ und $o_4$, finden können (Abb. 367). Trägt man die zugehörigen Konzentrationen $n_2'$ und $n_3'$ in das Diagramm Abb. 366 ein und legt durch $B'$ und $n_2'$ sowie durch $C'$ und $n_3'$ je eine Gerade, so werden sich diese im gesuchten ternären eutektischen Punkte $o'$ schneiden müssen. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation sind den Abständen der drei Seiten des Trapezes über der Geraden $(o_3)\, o_3\, o_4\, (o_4)$ (Abb. 367) proportional; die Punkte $o_3$ und $o_4$ lassen sich also auch aus ihnen ermitteln oder durch Bestimmung der Zeiten kontrollieren.

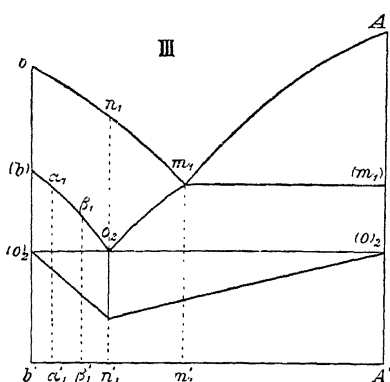
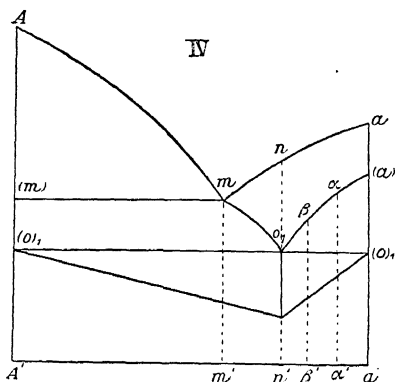



Abb. 368. Abb. 369.
Schnittdiagramme durch eine Ecke des Dreiecks der Abb. 366

Zum Auffinden des ternären eutektischen Punktes $o'$ kann auch die Bestimmung zweier Schnittdiagramme herangezogen werden, deren Schnitte durch den Punkt $A$ (Abb. 366) gehen und die gegenüberliegende Dreiecksseite $B'C'$ auf verschiedenen Seiten des binären eutektischen Punktes $p'$ treffen.

Diese beiden Schnittdiagramme werden die Formen der Abb. 368 und Abb. 369 haben. Die Temperatur des Beginns der sekundären Kristallisation wird in allen Schmelzen der Strecke $A\,m_1'$ (Abb. 366) dieselbe sein, und dasselbe wird auch für die der Schmelzen der Geraden $A\,m'$ gelten. Vom Punkte $m_1'$ wird mit abnehmendem Gehalt an $A$ die Temperatur des Beginns der sekundären Kristallisation bis zu der Temperatur der ternären eutektischen Kristallisation sinken; diese wird im Punkte $n_1'$ erreicht. Bei weiterer Abnahme

von $A$ steigt dann die Temperatur der sekundären Kristallisation wieder an. Die Zusammensetzung $n_1'$ des Punktes $o_2$ (Abb. 368) und $n'$ des Punktes $o_1$ (Abb. 369) können also aus den beiden Schnittdiagrammen ermittelt werden, und zwar entweder auf Grund der Bestimmung des Schnittpunktes zweier Kurven sekundärer Kristallisation oder auf Grund der Bestimmung der Zeiten der eutektischen Kristallisation, deren größte Zeitdauer in den beiden Schnittdiagrammen den Punkten $o_2$ bzw. $o_1$ entspricht. Trägt man $n_1'$ und $n'$ in Abb. 366 ein und legt durch $n_1'$ und $B'$ und ebenfalls durch $n'$ und $C'$ eine Gerade, so schneiden sich diese im gesuchten Punkte $o'$.

Nach Bestimmung der Lage des ternären eutektischen Punktes $o'$ kann auch der Verlauf der Raumkurve der sekundären Kristallisation, $o\,p$, oder der ihrer Projektion $o'\,p'$ (Abb. 366) aus den Schnittdiagrammen Abb. 368 und Abb. 369 oder ein Teil ihres Verlaufes aus dem Schnittdiagramm Abb. 367 ermittelt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Ebenen, welche das gleichseitige Dreieck in den Geraden $B'\gamma$ und $C'\gamma$ (Abb. 366) rechtwinklig schneiden, die Flächen der sekundären Kristallisation in zwei Geraden schneiden, die bei derselben Temperatur verlaufen (vgl. Abb. 365). Infolgedessen braucht man nur auf den Kurven der sekundären Kristallisation $(b)\,o_2$ und $(a)\,o_1$ (Abb. 368 und Abb. 369) je zwei Punkte gleicher Temperatur aufzusuchen, ihre Konzentrationen $\alpha_1'$ und $\alpha'$ ins Dreieck $AB'C'$ (Abb. 366) einzutragen und durch $B'$ und $\alpha_1'$, sowie durch $C'$ und $\alpha'$ je eine Gerade zu legen. Ihr Schnittpunkt $\gamma$ ist ein Punkt der Projektion $o'\,p'$ der Raumkurve $o\,p$.

Zur vollständigen Bestimmung der drei Raumkurven $p\,o$, $o\,s$ und $o\,r$ sind also dreimal je zwei Schnittdiagramme von den Dreiecksecken aus festzustellen; die Schnittpaare müssen die gegenüberliegende Dreiecksseite auf verschiedenen Seiten des binären Eutektikums treffen. Doch brauchen nicht alle sechs Schnittdiagramme in gleicher Vollständigkeit festgelegt zu werden.

### b) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden zwei, $A$ und $B$, die binäre Verbindung $D$; Mischkristallbildung soll ausgeschlossen sein

Es sind hier drei Fälle voneinander zu unterscheiden: 1. die binäre Verbindung $D$ schmilzt in binären und ternären Mischungen ohne Zersetzung, das heißt ohne Abscheidung der Kristalle von $A$ oder $B$; 2. es tritt dieser Zerfall sowohl in binären als auch in ternären Mischungen beim Schmelzen von $D$ ein, und 3. tritt der Zerfall

nicht in binären, wohl aber in ternären Mischungen in einem gewissen Konzentrationsgebiet ein.

Da in allen diesen Fällen vier Kristallarten, $A$, $B$, $C$ und $D$, aus den ternären Mischungen kristallisieren, so werden über der Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'\,B'\,C'$ vier Flächen des Beginns der Kristallisation liegen, die sich in fünf Raumkurven des Gleichgewichts je zweier Kristallarten mit einer Reihe von ternären Schmelzen schneiden. In den Abb. 370, 371 und 372 sind die Projektionen dieser Raumkurven auf die Dreiecksebene $A'\,B'\,C'$ für die drei Fälle durch die stark ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Die Pfeile der Kurven geben die Richtung an, in der die Temperatur der entsprechenden Raumkurve sinkt.

Abb. 370.
Eine Verbindung, die ohne Zersetzung schmilzt

Die Mischungen, deren Zusammensetzungen auf der durch $D'$ und $C'$ gehenden Geraden liegen, können durch Mischen der Kristallarten $D$ und $C$ hergestellt werden. Verläuft nun $D'C'$ innerhalb der Felder der primären Kristallisation von $D$ und $C$, $u'\,o_2'\,o_1'\,r'$

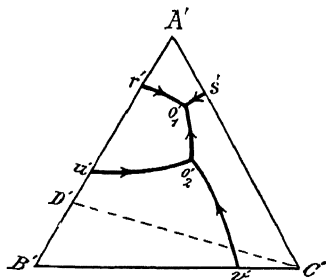



Abb. 371.
Eine Verbindung, die in binären und ternären Mischungen beim Schmelzen zerfällt

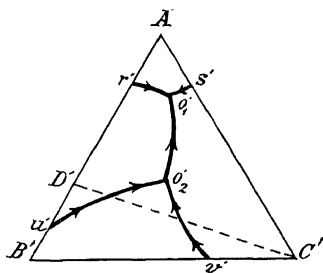



Abb. 372.
Eine Verbindung, die nur in ternären Mischungen beim Schmelzen zerfällt

und $v'\,o_2'\,o_1'\,s'\,C'$ (1. Fall, Abb. 370), so werden alle flüssigen Mischungen der Geraden $D'C'$ bei der Kristallisation schließlich Konglomerate von $D$- und $C$-Kristalliten bilden. Die Kristallisation wird in diesem Schnitt wie in einem Zweistoffsystem zweier in reinem Zustande kristallisierender Stoffe verlaufen.

Wenn aber $C'D'$ das Feld primärer Kristallisation von $D$ nicht durchschneidet (2. Fall, Abb. 371) oder außer diesem noch das der

Kristallart $B$ (3. Fall, Abb. 372), dann werden zu Beginn der Kristallisation mindestens aus einem Teil der Schmelzen der Geraden $C'D'$ sich $B$-Kristalle bilden, die sich erst später mit der Schmelze oder mit ihr und einer anderen Kristallart zur Verbindung $D$ umsetzen. Es wird also in den Gebieten, in denen $C'D'$ das $B$-Feld durchschneidet, $D$ nicht ohne Abscheidung von $B$-Kristallen schmelzen können.

Wenn die binäre Verbindung $D$ zu einer homogenen Schmelze ihrer Zusammensetzung schmilzt (1. Fall, Abb. 370), so wird sie bei derselben Temperatur mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sein können. Die Löslichkeitsisothermen von $D$ gleichen Halbkreisen, deren Mittelpunkt $D'$ ist. Die Fläche des Beginns der Kristallisation wird also die Gestalt einer Kuppe haben. Der Gipfel dieser Kuppe liegt über dem Punkte $D'$. Die Tangentialebene an den Gipfel ist gegen die Dreiecksebene geneigt; ihre Schnittlinie mit der Ebene des Zweistoffsystems liegt aber parallel zur Dreiecksseite.

Durch die Gerade $D'C'$ wird das Dreieck $A'B'C'$ in zwei Teile zerlegt. In jedem dieser Teildreiecke liegt ein ternärer eutektischer Punkt, $o_1'$ und $o_2'$, und die Kristallisation verläuft in diesen beiden Teildreiecken ganz wie in dem Fall, bei dem aus den ternären Schmelzen die drei reinen Komponenten kristallisieren.

Wenn, wie in Abb. 371, $D'C'$ das Feld der primären Kristallisation von $D$ nicht schneidet, so werden, sobald die Schmelze infolge primärer Ausscheidung von $B$ eine Konzentration der Raumkurve $u'\,o_2'$ erlangt hat, die primär gebildeten $B$-Kristalle mit ihren Schmelzen die Verbindung $D$ bilden. Bei sinkender Temperatur schreitet diese Reaktion fort, bis die Schmelze die Zusammensetzung $o_2'$ angenommen hat. Dann wandelt sich der Rest von $B$ mit $o_2'$ in die beiden Kristallarten $D$ und $C$ um. Die Temperatur dieser Reaktion ist aber keine Minimaltemperatur. Nachdem $B$ verschwunden ist, sinkt die Temperatur weiter bis zu der des Punktes $o_1'$, indem gleichzeitig $D$ und $C$ kristallisieren. Schließlich kristallisiert der Rest der Schmelze $o_1'$ bei der Temperatur von $o_1$, indem zu den Kristallen $D$ und $C$ noch die Kristalle $A$ hinzukommen.

Wenn schließlich, wie in Abb. 372, $D'C'$ sowohl das Feld der primären Kristallisation von $D$ als auch das von $B$ schneidet, so wird in einem gewissen Konzentrationsgebiet die Verbindung $D$ ohne Zersetzung, in einem anderen aber unter Abscheidung von $B$-Kristallen schmelzen. Andererseits aber bildet sich aus $B$-Kristallen und einer Reihe von Schmelzen auf der Raumkurve über $u'\,o_2'$ die

Verbindung $D$, und aus der Schmelze $o_2'$ und $B$-Kristallen entstehen wieder $D$- und $C$-Kristalle. Das Ende der Kristallisation aller ternären Gemische findet wieder im Punkte $o_1$ statt.

### c) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden $A$ und $B$ die Verbindung $D$, $A$ und $C$ die Verbindung $E$. Das Auftreten von Mischkristallen soll ausgeschlossen sein[1])

Wenn unter diesen Bedingungen drei eutektische Punkte in den ternären Mischungen auftreten, in denen die eutektische Schmelze bei ihrer Kristallisation in je drei Kristallarten zerfällt, so kann man das Raumdiagramm des ternären Systems $ABC$ durch zwei Schnittebenen senkrecht zur Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ in drei Prismen teilen, von denen jedes ein einfaches ternäres System mit je drei Kristallarten vorstellt. Das Dreieck $A'D'E'$, Abb. 373, in das der eutektische Punkt $o_1'$ fällt, ist von vornherein durch die Zusammensetzung der binären Verbindungen bestimmt. Betreffs der beiden anderen Dreiecke liegen aber noch zwei Möglichkeiten vor. Die beiden eutektischen Punkte $o_2'$ und $o_3'$ können auf verschiedenen Seiten der Trapezdiagonale $B'E'$ oder der Diagonale $D'C'$ liegen. Im ersten Falle kristallisieren in $o_2'$ $D$, $B$ und $E$ und in $o_3'$ $B$, $E$ und $C$. Im zweiten Falle kristallisieren in $o_2'$ $D$, $B$ und $C$ und in $o_3'$ $D$, $E$ und $C$. Im ersten Falle ist $o_2'\,o_3'$ die Projektion der Gleichgewichtskurve von $B$ und $E$ mit einer Reihe von Schmelzen und im zweiten Falle die von $D$ und $C$. Im ersten Falle hat der Schnitt $B'E'$, Abb. 374, die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, während sich der Schnitt $D'C'$, Abb. 375, aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme zusammensetzt. Im zweiten Falle hat der Schnitt $D'C'$ die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, und der Schnitt $B'E'$ setzt sich aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme zusammen.

Denkt man sich in Abb. 373 den Punkt $o_3'$ so weit verschoben, daß er in das Dreieck $D'E'B'$ fällt, wobei die Kurven $v'\,o_3'$, $w'\,o_3'$ und $o_2'\,o_3'$ der Bewegung von $o_3'$ folgen sollen, so würde die Raumkurve über $o_2'\,o_3'$, die über dem Schnittpunkt von $o_2'\,o_3'$ mit $B'E'$ ein Maximum besitzt, dieses verlieren. Auf ihr könnte die Temperatur beständig vom Punkte $o_3$ bis zum Punkte $o_2$ sinken. Dann würde die Schmelze $o_3'$ sich aber auch nicht mehr in $B$, $E$ und $C$

[1]) A. v. VEGESACK, Z. anorg. Chem. 54 (1907), 367.

spalten können, sondern aus $E$ und $B$ würde im Punkte $o_3$ bei Wärmezufuhr die Schmelze $o_3'$ und $C$ entstehen. Die Verbindung $E'$ würde also in einem Teile des ternären Systems unter Zersetzung schmelzen.

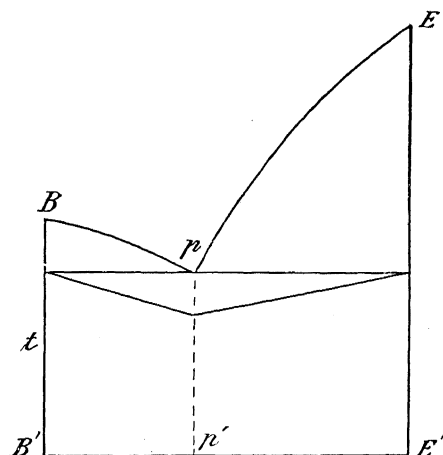
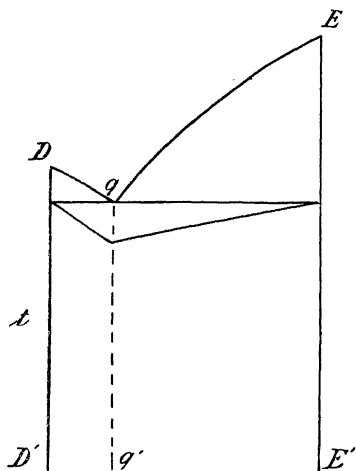
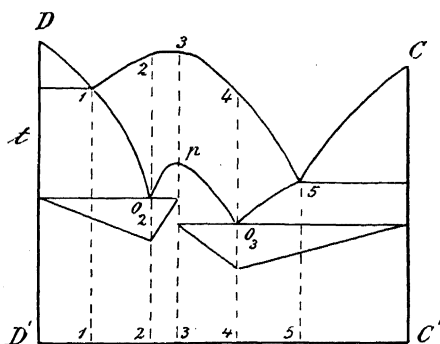
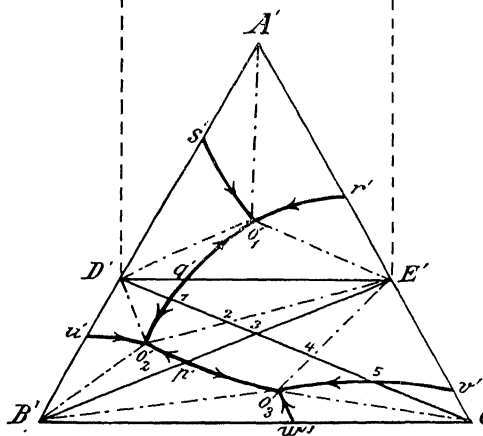



Abb. 373. Abb. 374. Abb. 375.
Dreistoffsystem mit zwei binären Verbindungen

### d) Die Fläche des Beginns der Kristallisation einer ternären Verbindung, die zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt

Eine binäre Verbindung, welche zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, wird bei einer bestimmten Temperatur nur mit zwei binären Schmelzen verschiedener Zusammensetzung ins Gleichgewicht kommen können. Eine ternäre Verbindung wird mit einer ganzen Reihe

ternärer Schmelzen bei derselben Temperatur im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzungen dieser Schmelzen werden auf einer in sich geschlossenen Kurve liegen, oder, anders ausgedrückt, die Löslichkeitsisotherme einer ternären Verbindung wird eine in sich geschlossene Kurve darstellen. Innerhalb derselben liegt der Zusammensetzungspunkt der ternären Verbindung. Mit sinkender Temperatur vergrößern sich in jeder Richtung die Abstände der Löslichkeitsisothermen von diesem Punkte. Die Fläche des Beginns der Kristallisation wird also die Form einer Kuppe haben. Die Tangentialebene an den Scheitel dieser Kuppe liegt parallel zur Dreiecksebene.

Ternäre Verbindungen sind bisher nur in solchen Systemen bekannt geworden, bei denen mindestens in zwei ihrer drei binären Systeme Verbindungen auftreten.

Roozeboom und Schreinemakers[1]) haben im ternären System $H_2O$, HCl und $FeCl_3$ für eine der in demselben auftretenden ternären Verbindungen, $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ mit dem Schmelzpunkte von $-3^0$, festgestellt, daß die Löslichkeitsisotherme dieser Verbindung bei $-4{,}5^0$ in der Tat eine in sich geschlossene Kurve ist. Dadurch aber, daß die Fläche der primären Kristallisation der ternären Verbindung von anderen Flächen geschnitten wird, ist sie häufig nur zum Teil ausgebildet.

Ternäre Metallverbindungen treten nicht häufig auf. Erwähnt seien: $NaKHg_2$[2]), NaCdHg[2]), $Al_6Mg_4Cu$[3]), $Al_6Fe_2Si_3$[4]), $Mo_2Ni_3Si$ und $MoNi_4Si_2$.[5])

## e) Die Kristallisation von Mischkristallen aus ternären Mischungen

Wenn in den drei binären Systemen des ternären Systems drei lückenlose Mischkristallreihen auftreten, so ist es einigermaßen wahrscheinlich, daß auch im ternären System keine Mischungslücke auftritt. Die Form der Flächen des Beginns und des Endes der Kristallisation kann hierbei eine sehr verschiedene sein. Es kann ein Minimum, ein Maximum oder ein Sattelpunkt auftreten.

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom u. F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem. **15** (1894), 588.

[2]) R. Jänecke, Z. phys. Chem. **57** (1906), 507; Z. Metallk. **20** (1928), 113.

[3]) R. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 265.

[4]) V. Fuss, Z. Metallk. **23** (1931), 231.

[5]) H. Pfautsch, Z. Metallk. **17** (1925), 48.

Abb. 376 stellt die Flächen des Beginns und des Endes der Kristallisation für den Fall dar, daß solche ausgezeichnete Punkte nicht auftreten. In den drei binären Systemen sind die Kurven des Beginns der Kristallisation voll ausgezeichnet, die des Endes gestrichelt. Legt man durch jene und durch diese je eine Fläche, so ist der von ihnen eingeschlossene Raum der Raum heterogener Zustände. Ein Gemisch von der Zusammensetzung $x'$, dessen Temperatur in diesen Raum fällt, spaltet sich in eine Schmelze und in einen Mischkristall, deren Zusammensetzungen verschieden sind. Legt man durch den Punkt $x$ eine Ebene parallel der Dreiecksebene $A'B'C'$, so schneidet sie die Fläche des Beginns der Kristallisation in der Kurve $ab$ und die des Endes der Kristallisation in der Kurve $cd$. Die Lage dieser beiden Flächen kann durch Bestimmung von Abkühlungs- und Erhitzungskurven festgelegt werden. Auf der Kurve $ab$ muß die gesuchte Zusammensetzung der Schmelze $e$ und auf der Kurve $cd$ die des Mischkristalls $f$ liegen. Wenn der Zusammensetzungspunkt $e'$ durch eine Analyse der Schmelze bestimmt wird, so läßt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls $f'$ finden, indem man durch $e'$ und $x'$ eine Gerade legt, welche die Kurve $c'd'$ im gesuchten Punkte $f'$ schneidet.

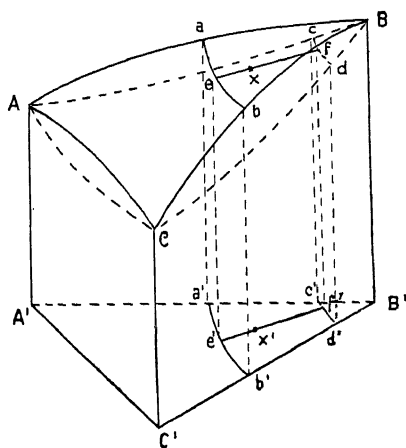



Abb. 376.
Lückenlose Mischbarkeit

Wenn in einem der drei binären Systeme eine Lücke in der Mischkristallreihe auftritt, in den beiden anderen aber lückenlose Mischkristallreihen bestehen, so wird sich im ternären System mit wachsendem Zusatz des dritten Stoffes die Mischungslücke verkleinern müssen, da sie nicht eine der beiden anderen Dreiecksseiten erreichen darf. Wenn unter diesen Bedingungen der Punkt $c$ im binären System $AB$ (Abb. 377) ein eutektischer Punkt ist, die Schmelze $c$ sich also in die beiden gesättigten Mischkristalle $a$ und $b$ spaltet, so werden die Flächen des Beginns der Kristallisation, die von $A$ und $B$ aus in Richtung nach $c$ zu tieferen Temperaturen hin fallen, sich in einer Raumkurve schneiden. Die Projektion dieser

Raumkurve auf die Dreiecksebene sei $c\,k$. Mit der Schmelze $c_1$ werden also bei der Temperatur des Raumpunktes $c_1$ die beiden Mischkristalle $a_1$ und $b_1$ im Gleichgewicht sein. Ihre Zusammensetzungen werden sich, je näher der Punkt $c_1$ dem Punkte $k$ kommt, um so weniger voneinander unterscheiden, bis im Punkte $k$ ihr Unterschied verschwindet. Die Kurve $a\,a_1\,a_2\,b_2\,b_1\,b$ bezieht sich also nicht auf eine konstante Temperatur, sondern gibt die Zusammensetzungen je zweier mit einer Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle zu Beginn des Auftretens des zweiten an.

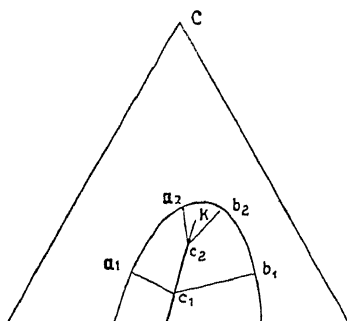



Abb. 377.
Mischungslücke
in einem der binären Systeme.

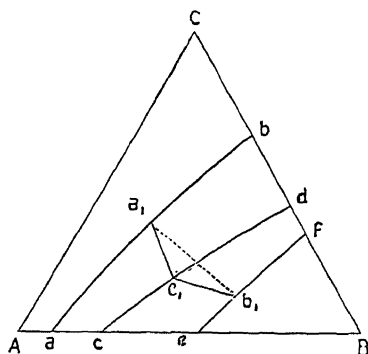



Abb. 378.
Mischungslücken
in zweien der binären Systeme

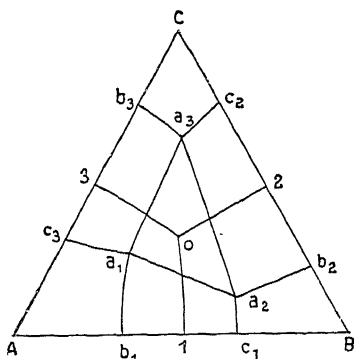



Abb. 379.
Mischungslücken
in allen drei binären Systemen.

Wenn in zwei der binären Systeme, $AB$ und $BC$, Mischungslücken auftreten, so können diese beiden Mischungslücken im ternären System sich zu einer Mischungslücke vereinigen. Es wird dann eine Raumkurve die beiden eutektischen Punkte über $c$ und $d$ verbinden (Abb. 378). Die Zusammensetzungen der beiden Mischkristalle, die mit den Schmelzen der Kurve $c\,d$ im Gleichgewicht sind, liegen auf den Kurven $a\,b$ und $e\,f$. Je zwei Geraden, $c_1\,a_1$ und $c_1\,b_1$, verbinden die einander zugeordneten Punkte. Auch hier beziehen sich die Kurven $c\,d$, $a\,b$ und $e\,f$ nicht auf eine Temperatur, sondern auf die Temperaturen, bei denen je zwei Mischkristalle

mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind. Die Kurven $a\,b$ und $e\,f$ geben daher auch nicht die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle bei gewöhnlicher Temperatur an. Mit sinkender Temperatur tritt wohl in der Regel eine Verschiebung der Mischungslücke ein, die durch das beschriebene mikroskopische Verfahren (S. 249) verfolgt werden kann. Die betreffenden Legierungen werden zuerst längere Zeit bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, dann abgeschreckt und mikroskopiert.

Abb. 380.
Mischungslücken
in allen drei binären Systemen.
Temperatur oberhalb der eutektischen

Wenn schließlich in den drei binären Systemen je eine Mischungslücke auftritt, deren Grenzkurven sich schneiden, so wächst die Zahl der verschiedenen Zustandsfelder kristallinischer Phasen auf sieben. Abb. 379 gibt eine Übersicht derselben. Die Konglomerate, deren Zusammensetzungen in das Dreieck $a_1\,a_2\,a_3$ fallen, bestehen aus den drei gesättigten Mischkristallen $a_1$, $a_2$ und $a_3$, die, deren Zusammensetzungen in eins der drei Felder $b_1\,c_1\,a_2\,a_1$, $b_2\,c_2\,a_3\,a_2$ und $b_3\,c_3\,a_1\,a_3$ fallen, aus je zwei aneinander gesättigten Mischkristallen und die, deren Zusammensetzungen in eines der drei Felder $A\,b_1\,a_1\,c_3$, $B\,b_2\,a_2\,c_1$ und $C\,b_3\,a_3\,c_2$ fallen, aus je einer Art von Mischkristallen.

Abb. 381.
Mischungslücken in allen drei binären Systemen.
Temperatur-Konzentrations-Modell

Oberhalb der eutektischen Temperatur treten im Dreieck $ABC$, Abb. 380, neue Zustandsfelder auf: das der flüssigen Mischungen, $l_1 l_2 l_3$, drei einfach schraffierte Felder: $d_1 e_1 l_2 l_3$, $d_2 e_2 l_3 l_1$ und $d_3 e_3 l_2 l_1$, in denen ein Mischkristall und eine Schmelze im Gleichgewicht sind, und drei doppelt schraffierte Felder der Gleichgewichte einer Schmelze mit je zwei Mischkristallen.

Eine Übersicht des Konzentrations-Temperaturmodells[1]) gibt Abb. 381. Die schraffierten Räume sind die der Mischkristalle, die Ecken $E_1$, $E_2$ und $E_3$ der eutektischen Horizontalebene geben die Zusammensetzungen der drei gesättigten Mischkristalle, welche bei der eutektischen Temperatur mit der eutektischen Schmelze und unter sich im Gleichgewicht sind. Es sind fortgelassen die drei Flächen des Beginns der Kristallisation und die Raumkurven, in denen sie sich schneiden.

## f) Begrenzte Mischbarkeit im flüssigen Zustande

Wenn zwei Flüssigkeiten, $A$ und $B$, sich nicht in allen Verhältnissen mischen, so kann man häufig doch durch Zusatz einer dritten Flüssigkeit, $C$, die sich mit $A$ und $B$ in allen Verhältnissen mischt, homogene Gemische erzielen, welche an $A$ und $B$ relativ reich sind.

Zwei Metalle mit geringer gegenseitiger Löslichkeit sind Pb und Zn. Bei 418$^0$ lösen sie sich nur relativ wenig ineinander. Durch Zusatz von flüssigem Sn können relativ Pb- und Zn-reiche homogene Mischungen erhalten werden. Bei ihrer Abkühlung können dann Pb- und Zn-reiche Legierungen erhalten werden, die man ohne Sn-Zusatz wegen der beschränkten Mischbarkeit von Pb und Zn nicht erhalten kann, da zu Beginn der Kristallisation des Zn die Zn-reiche Flüssigkeitsschicht nur 1 Gew.-$^0/_0$ Pb und die Pb-reiche Flüssigkeitsschicht nur 5 Gew.-$^0/_0$ Zn enthält.

Die Kenntnis der Beeinflussung der Grenzen der Mischungslücke zweier Flüssigkeiten durch Zusatz eines dritten Stoffes kann also für die Herstellung von ternären Legierungen zweier Metalle, von denen man zu sagen pflegt: „sie legieren sich nicht", von Bedeutung werden.

Wright und Thompson[2]) haben die Grenzen der Mischungslücken von Zn und Pb für Zusätze von Sn und Ag und die von

---

[1]) R. Sahmen, Z. phys. Chem. **79** (1912), 421.

[2]) Wright u. Thompson, Proc. Roy. Soc. London **45** (1889), 461; **48** (1891), 25; **49** (1891), 156.

Zn und Bi für Zusätze von Sn bestimmt. Abb. 382 gibt die Resultate dieser Bestimmungen bei etwa 650° für Zn, Pb, Sn und Abb. 383 die bei 700° für Zn, Bi, Sn wieder.

Die gestrichelten Geraden verbinden die Zusammensetzungspunkte zweier Flüssigkeitsschichten, die miteinander bei der Versuchstemperatur im Gleichgewicht sind. Im Punkte $k$ wird die Zusammensetzung beider Schichten identisch. Der Punkt $k$ braucht nicht mit dem Berührungspunkte der Tangente parallel zur Pb–Zn- bzw. Bi–Zn-Achse an die Grenzkurve der Mischungslücke zusammenzufallen.

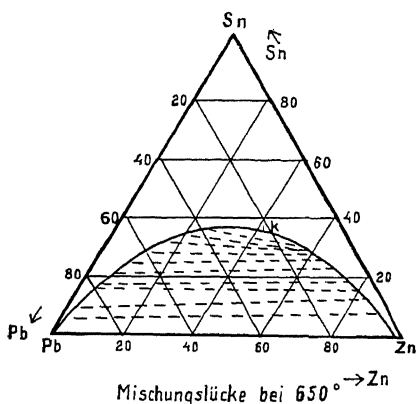



Abb. 382.
System Pb–Sn–Zn

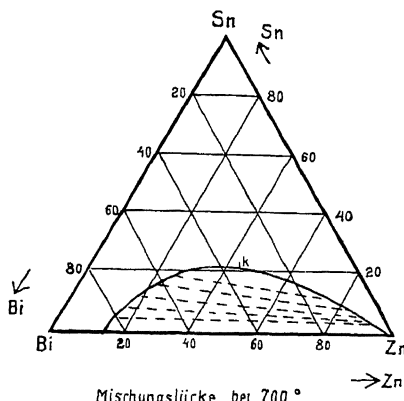



Abb. 383.
System Bi–Sn–Zn

Das Gebiet der Mischungslücke verkleinert sich in der Regel mit wachsender Temperatur. Die Grenzfläche endet schließlich in Form einer Kuppe, deren Scheitel über der Ebene des Dreiecks oder über der Seite liegen kann. Wenn letzteres der Fall ist, so ist die Temperatur, von der an vollständige Mischbarkeit eintritt, am höchsten für eine binäre Mischung, im anderen Falle für eine ternäre Mischung.

Wenn in zwei binären Systemen Mischungslücken im flüssigen Zustande auftreten, so kann die Mischungslücke im ternären System die Form eines Bandes haben, welches die beiden Lücken der binären Systeme verbindet. Bei steigender Temperatur wird sich dann eine Einschnürung des Bandes bilden, die weiterhin zum Zerfall der Mischungslücke in zwei Teile führt, die sich dann beide in der beschriebenen Weise schließen.

Bei je einer Mischungslücke in jedem der drei binären Systeme wird Gleichgewicht zwischen drei Flüssigkeitsschichten auftreten können. Wie in Abb. 379 hat man dann drei Zustandsfelder homogener Mischungen, die in den drei Ecken des gleichseitigen Dreiecks liegen, drei Zustandsfelder der Gemenge zweier Flüssigkeitsschichten, welche zwischen den ersten drei Feldern liegen, und in der Mitte das Dreieck $a_1\,a_2\,a_3$ als Feld der Gemenge dreier Flüssigkeitsschichten. Bei steigender Temperatur breiten sich die Felder homogener Mischungen auf Kosten der anderen vier Felder aus. Dabei wird eins der Felder zweier Flüssigkeitsschichten am stärksten verkleinert. Sobald sich seine Grenzen gegen die Felder homogener Mischungen zu einer Kurve schließen, verschwindet die entsprechende

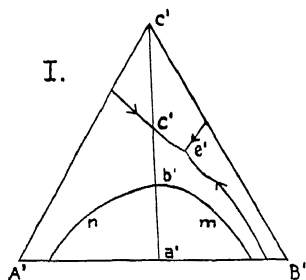
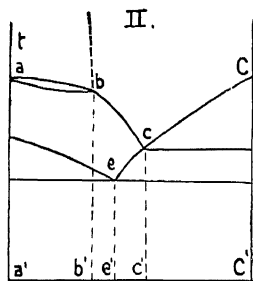



Abb. 384.

Abb. 385.

Mischungslücke im flüssigen Zustande in einem der binären Systeme

Schicht aus dem Gleichgewicht dreier Flüssigkeitsschichten und damit natürlich das Gebiet $a_1\,a_2\,a_3$ dreier Flüssigkeitsschichten. Neben der durch eine kontinuierliche Kurve abgegrenzten Mischungslücke besteht dann noch eine als Band die Dreiecksebene durchziehende Mischungslücke, die mit steigender Temperatur in der beschriebenen Weise verschwinden wird.

Wenn nur eine Mischungslücke im Dreistoffsystem vorhanden ist, so sind die Kristalle einer Komponente mit den beiden flüssigen Schichten bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht, weil sich die Konzentration beider Schichten mit der Gesamtzusammensetzung ändert. Die Temperatur-Konzentrationspunkte des Beginns und des Endes dieses Gleichgewichts liegen auf je einer Regelfläche, deren Erzeugende sich parallel der Dreiecksebene im Raume bewegt. Man wird in diesem Falle, um durch Untersuchung möglichst weniger Schnitte zu einer Übersicht zu gelangen, Schnitte untersuchen, welche durch die der binären Mischungslücke gegenüberliegende

Dreiecksecke gehen. Ein solches Schnittdiagramm stellt Abb. 385 für den Fall dar, daß die drei Komponenten im reinen Zustande kristallisieren. Die Konzentrationen der Knicke $b$ auf den Kurven des Beginns der Kristallisation verschiedener Schnittdiagramme, deren Temperaturen übereinstimmen, geben zwei einander zugeordnete Punkte auf der Grenzkurve $m\,n$ der Mischungslücke (Abb. 384). Diese Grenzkurve $m\,n$ der Mischungslücke bezieht sich also nicht auf dieselbe Temperatur und unterscheidet sich dadurch von den isothermen Grenzkurven der Abb. 382 und 383.

## 3. Die Phasenregel

Ein heterogenes System (ein Gemenge von Stoffen gleicher oder verschiedener Aggregatzustände) besteht aus den Teilen: Dampf, Flüssigkeitsschichten und verschiedenen Kristallarten, die man durch mechanische Manipulationen, wie Abgießen, Filtrieren, Auslesen usw., voneinander trennen kann. Diese Teile sind bei chemisch homogenen Körpern, den Einstoffsystemen, mit den Aggregatzuständen identisch.

Um sich allgemein ausdrücken zu können, hat man für die Teile heterogener Systeme die Bezeichnung Phase eingeführt.

Die Stoffe, welche man zur Herstellung aller möglichen Gemenge unbedingt braucht, nennt man die Komponenten.

Die Bedingungen für ein bestimmtes Gleichgewicht im heterogenen System sind folgende: Es müssen die Temperatur und der Druck in allen Phasen ein und denselben Betrag haben, und die Konzentration der verschiedenen Komponenten muß in jedem Teile einer Phase ein und dieselbe sein.

Das System als solches wird durch zwei Reihen von Variabeln bestimmt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $T,\ p$ | $c_1'\ c_2'\ \ldots$ | $c_1''\ c_2''\ \ldots$ | $c_1'''\ c_2'''$ | $\ldots$ |
| 2. | $Q,\ v$ | $m'$ | $m''$ | $m'''$ | . |

$T$ und $p$ bedeuten die Temperatur und den Druck, $c_1'\ c_2'\ \ldots$ die Konzentrationen der Komponenten 1, 2 ... in einer Phase, $c_1''\ c_2''\ \ldots$ die derselben Komponenten in einer anderen Phase usw.

$Q$ und $v$ bezeichnen den Wärmeinhalt und das Volumen und $m',\ m''\ \ldots$ die Massen der einzelnen Phasen.

Die Änderung der Masse einer Phase ist, solange die Masse nicht unter einen gewissen außerordentlich geringen Betrag sinkt, ohne Einfluß auf die Variabeln der ersten Gruppe. Bei Änderungen von $Q$ und $v$ bei konstanter Gesamtmasse verhalten sich die Systeme verschieden. Bei einem Teil derselben ändern sich die Variabeln der ersten Gruppe nicht, wenn der Wärmeinhalt $Q$ bei konstantem Druck geändert wird, und dasselbe gilt für Änderungen des Volumens $v$ bei konstanter Temperatur. Diese Gleichgewichte werden als vollständige, die Gleichgewichte, bei denen sich die Variabeln der ersten Gruppe ändern, dagegen als unvollständige bezeichnet. Während bei Änderung einer der Variabeln der zweiten Gruppe eine Änderung der Variabeln der ersten Gruppe nicht einzutreten braucht, ändern sich immer die Variabeln der zweiten Gruppe bei Änderung einer Variabeln der ersten Gruppe.

Als Freiheitsgrad $F$ eines im Gleichgewicht befindlichen Systems bezeichnet man die Zahl der Variabeln erster Gruppe, welche geändert werden können, ohne daß hierbei eine Phase im System verschwindet oder eine neue auftritt.

Nach J. W. Gibbs besteht zwischen der Zahl der Phasen $r$, dem Freiheitsgrade des Systems $F$ und der Zahl der Komponenten $n$ die Phasenregel:

$$F = n + 2 - r \; .$$

Das Zutreffen der Phasenregel kann man am leichtesten nach einer von E. Riecke[1]) gegebenen Ableitung einsehen.

Für jede Phase wird eine Gleichung gelten, durch welche ihr Zustand definiert ist. Diese Zustandsgleichung wird die Form:

$$\varphi\,(c_1{}'\; c_2{}' \ldots p,\; T) = 0$$

haben, wo $\varphi$ das Symbol einer gewissen Funktion der betreffenden unabhängigen Variabeln bedeutet. Wenn in jeder Phase alle Komponenten vorkommen, so wird die Zahl der unabhängigen Variabeln gleich sein der Zahl der Komponenten plus 2, also gleich $n + 2$.

Wenn die Zahl der Phasen $r$ gleich der Zahl der unabhängigen Variabeln ist, so wird das System eindeutig bestimmt sein, weil es dann ebensoviel unabhängige Variabeln wie Zustandsgleichungen gibt. Das System wird also keinen Freiheitsgrad haben, wenn

[1]) E. Riecke, Z. phys. Chem. 6 (1890), 272.

$n + 2 = r$ ist, und die Zahl seiner Freiheitsgrade wird allgemein gleich sein $n + 2 - r$.

Man kann also die heterogenen Systeme auf Grund ihrer Freiheitsgrade klassifizieren und unterscheidet, entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade, zwischen nonvarianten, uni-, tri- und plurivarianten Systemen.

Die Anwendung der Phasenregel auf Ein-, Zwei- und Dreistoffsysteme wird am besten durch die geometrische Veranschaulichung ihrer Gleichgewichte erläutert.

### Einstoffsysteme

| | |
|---|---|
| nonvariant $F = 0 \quad n = 1 \quad r = 3$ | Ein solches System kann nur in einem Punkte der $p, T$-Ebene, dem Tripelpunkte, existieren. |
| univariant $F = 1 \quad n = 1 \quad r = 2$ | Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf drei $p, T$-Kurven, die sich im Tripelpunkte schneiden. |
| divariant $F = 2 \quad n = 1 \quad r = 1$ | Die Punkte auf den Feldern der $p, T$-Ebene, welche durch die Kurven der univarianten Gleichgewichte getrennt werden, stellen die Zustände homogener Systeme dar. |

### Zweistoffsysteme

| | |
|---|---|
| nonvariant $F = 0 \quad n = 2 \quad r = 4$ | Das nonvariante System existiert in einem Punkte des $c, p, T$-Raumes, dem Quadrupelpunkt. |
| univariant $F = 1 \quad n = 2 \quad r = 3$ | Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf vier Raumkurven, die sich im Quadrupelpunkt schneiden. |
| divariant $F = 2 \quad n = 2 \quad r = 2$ | Die Zustandspunkte liegen auf Flächen, welche den $c, p, T$-Raum in die Zustandsräume teilen. Die Schnittkurven dieser Flächen sind die Raumkurven des univarianten Gleichgewichts. |
| trivariant $F = 3 \quad n = 2 \quad r = 1$ | Die Zustandspunkte fallen in die Zustandsräume. |

Zur vollständigen Darstellung der Vorgänge im Dreistoffsystem mit fünf Variabeln reicht der dreidimensionale Raum nicht mehr hin. Man hilft sich in der Weise, daß man den Druck konstant setzt.

Wenn der konstante Druck größer als der größte Dampfdruck im System gewählt wird, so haben in dieser Darstellung die Systeme mit drei Kristallarten und einer Flüssigkeit den Freiheitsgrad Null und werden durch einen Punkt des Raumes dargestellt. Die Gleichgewichte mit drei Phasen liegen auf Raumkurven, die mit zwei auf Flächen und die mit einer Phase in gewissen Zustandsräumen.

## Einschränkungen der Phasenregel

1. Die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems ist nicht selten kleiner, als nach der Komponenten- und Phasenzahl zu erwarten ist. Diese Art der Einschränkungen kommt nur bei Mehrstoffsystemen vor. Wenn in einem Mehrstoffsystem bei einer Phasenzahl $r = 2$ die Zusammensetzung beider Phasen dieselbe ist, so hat das System nur einen Freiheitsgrad. Dann finden sich bei den betreffenden Zusammensetzungen Maxima oder Minima auf den betreffenden Gleichgewichtskurven. Diese Maxima und Minima der Temperatur-Konzentrationskurven können bei Änderung des Druckes bei derselben Konzentration verbleiben oder sich zu anderen Konzentrationen verschieben. Dasselbe gilt für die Maxima und Minima der Druckkonzentrationskurven bei Änderung der Temperatur.

Bei den Gleichgewichten von Dampf und Flüssigkeit ist diese Verschiebung in mehreren Fällen nachgewiesen worden.

Man hat geglaubt, die Unbeweglichkeit der Maxima und Minima als ein Kennzeichen einer chemischen Verbindung ansprechen zu dürfen. Es ist aber sehr wohl möglich, daß auch bei chemischen Verbindungen durch Mischkristallbildung eine solche Beweglichkeit eintritt.

Auf Grund von Erscheinungen, die in das Gebiet der reinen Thermodynamik fallen, läßt sich natürlich ein Merkmal für chemische Verbindungen nicht ableiten. Hierzu müssen Tatsachen herangezogen werden, welche eine atomistische Deutung zulassen.

Eine solche wäre in atomistischen Eigentümlichkeiten der Phasen von der Konzentration der Maxima und Minima zu suchen. Entsprechen dieselben dem Gesetze der multiplen Proportionen, so dürfen die betreffenden Phasen als chemische Verbindungen betrachtet werden.

2. Bei der Phasenzahl $r = 3$ können in Drei- und Mehrstoffsystemen noch andere Einschränkungen eintreten, indem die Systeme einen, zwei oder mehr Freiheitsgrade weniger haben, als ihrer Komponentenzahl nach zu erwarten ist. Die Bedingung hierfür ist, daß sich Reihen der betreffenden Systeme aus zwei bestimmten Phasen des Systems aufbauen lassen. Durch diese Bedingung wird die Zahl der unabhängigen Variabeln, nämlich der verfügbaren Konzentrationen um eine, zwei oder mehr vermindert und daher auch in derselben Weise die der Freiheitsgrade.

Beispielsweise werden sich diejenigen Schnitte der Dreistoffsysteme, welche den Punkt einer ternären Verbindung mit den Ecken des gleichseitigen Dreiecks oder die Punkte zweier ternärer oder zweier binärer Verbindungen oder die einer ternären und einer binären Verbindung miteinander verbinden, wie binäre Systeme verhalten.

Ähnliche Einschränkungen der Phasenregel werden sich bei Mehrstoffsystemen geltend machen, wenn die Phasenzahl die der Komponenten erreicht.

3. Es existieren aber auch Fälle, bei denen mehr Freiheitsgrade auftreten, als nach der Komponenten- und Phasenzahl der Systeme zu erwarten sind.

Diese scheinbaren Einschränkungen würden bei hinreichend langsamer Änderung des Wärmeinhaltes und des Volumens der Systeme nicht bemerkt werden. Sie würden also bei strenger Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen nicht auftreten.

Erfordert die Umwandlung einer Molekülart in eine oder mehrere andere eine verhältnismäßig große Zeit, so erhält für Zustandsänderungen von normaler Geschwindigkeit das System für jede solche Reaktion einen Freiheitsgrad mehr, als ihm nach seiner Komponenten- und Phasenzahl zukommt.

Die Geschwindigkeit der Änderung des Wärmeinhaltes, bei der diese Einschränkung der Phasenregel zutage tritt, ist durch die Bedingung gegeben, daß die Konzentration der Molekülart mit der kleinsten Umwandlungsgeschwindigkeit in irgendeiner Phase von der Geschwindigkeit ihrer Massenänderung abhängen muß.

Fälle, in denen ein Einstoffsystem die Freiheitsgrade eines Zweistoffsystems hat, sind von Bancroft[1]) und Hollmann[2]) untersucht worden. Einzelne wenige binäre Legierungen verhalten sich bei ihrer Kristallisation wie Dreistoffsysteme. Dieses Verhalten wurde vom Verfasser bei den Legierungen des Al und Sb[3]), des Fe und Cr[4]), sowie denen des Fe und Mo[5]) gefunden.

[1]) Bancroft, Journ. Phys. Chemistry **2** (1898), 143; **3** (1899), 72, 145, 551; **5** (1901), 182.

[2]) R. Hollmann, Z. phys. Chem. **43** (1903), 129; vgl. auch H. W. Bakhuis Roozeboom u. A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **53** (1905), 449.

[3]) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 53.

[4]) W. Treitschke u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 402.

[5]) Lautsch u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 386.

Definiert man die Komponentenzahl in der obigen Weise, so sind Einschränkungen der Phasenregel zu konstatieren. Man hat versucht, die Einschränkungen der Phasenregel durch eine geeignete Definition der Komponentenzahl wesentlich zu reduzieren, doch sind diese Versuche nicht geglückt.[1] Der von ROOZEBOOM[2] eingeschlagene Weg der allgemeineren und konkreteren Definition der Komponentenzahl nebst dem Hervorheben der Einschränkungen der Phasenregel ist jedenfalls der übersichtlichere und dem Lernenden sicher der willkommenere.

---

[1]) Lehrbuch der Thermodynamik von VAN DER WAALS u. KOHNSTAMM II 506. Leipzig 1912. Die 2. Auflage erschien unter dem Titel: „Lehrbuch der Thermostatik". Leipzig, J. A. Barth 1927.

[2]) Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 16; von BAKHUIS ROOZEBOOM 1901.

# Verzeichnis der bekannten Zustandsdiagramme

## Zweistoffsysteme

### I. Lückenlose Mischkristallreihen

* = bildet Phasen singulärer Zusammensetzung aus fester Lösung

#### 1. Die Schmelzkurve hat weder ein Maximum noch ein Minimum

| | |
|---|---|
| Ag–Au | U. Raydt, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 58. |
| Ag–Pd | R. Ruer, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 315. |
| Au–Mn * | L. Hahn u. S. Kyropoulos, Z. anorg. u. allg. Chem. **95** (1916), 105. |
| Au–Pd | R. Ruer, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 391. |
| Au–Pt * | F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 333; A. T. Grigorjew, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 97; C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Phys. (5) **5** (1930), 762. |
| Bi–Sb | K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **44** (1905), 131; B. Otani, Sci. Rep. Tohoku Univ. **13** (1925), 293. |
| Co–Fe * | R. Ruer u. K. Kaneko, Ferrum **11** (1913), 33; A. Schulze, Z. techn. Phys. 8 (1927), 423; A. Osawa, Sci. Rep. Tohoku Univ. 19 (1930), 109; E. Houdremont u. H. Schrader, Krupp'sche Monatsh. **13** (1932), 1. |
| Co–Ni * | W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **42** (1904), 353; R. Ruer, Ferrum **10** (1913), 257; A. Schulze, Z. techn. Phys. 8 (1927), 423; A. Osawa, Sci. Rep. Tohoku Univ. **19** (1930), 109. |
| Cu–Ni | W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 25; A. Krupkowski, Revue de Metallurgie **26** (1929), 131. |
| Cu–Pd | R. Ruer, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 223. |
| Cu–Pt * | F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 333; N. S. Kurnakow u. W. A. Nemilow, Ann. Inst. Platine 8 (1931), 5. |
| Fe–Mn * | M. Levin u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **47** (1905), 136; G. Rümelin u. K. Fick, Ferrum **12** (1914/15), 41; H. Esser u. P. Oberhoffer, Werkstoffber. Nr. 69, Düsseldorf 1925; E. Öhman, Z. phys. Chem. B. 8 (1930), 81. |
| In–Pb | N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 444. |
| Ir–Pt | O. Feussner u. L. Müller, Heraeus-Festschr. Hanau 1930, S. 14; W. A. Nemilow, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 41. |
| Mo–W | W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 355. |
| Ni–Pt | N. S. Kurnakow u. W. A. Nemilow, Ann. Inst. Platine 8 (1931), 17. |
| Pt–Rh | O. Feussner u. L. Müller, Heraeus-Festschr. Hanau 1930, S. 15. |

#### 2. Die Schmelzkurve hat ein Minimum

| | Minimum bei | |
|---|---|---|
| As–Sb | $610^0$ | N. Parravano u. P. de Cesaris, Int. Z. Metallogr. **2** (1912), 70; Q. A. Mansuri, Journ. chem. Soc. (1928), 2107. |
| Au–Cu * | $883^0$ | N. S. Kurnakow u. S. F. Žemčužny, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 149; G. Grube, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 41. |

| | Minimum bei | |
|---|---|---|
| Au–Ni * | 950° | M. LEVIN, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 238; W. FRAENKEL u. A. STERN, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 105; H. HAFNER, Diss. Freiberg i. Sa. 1927; W. HEIKE u. H. KESSNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 272. |
| Co–Mn | 1160° | K. HIEGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **83** (1913), 253. |
| Cr–Fe * | 1410° | W. TREITSCHKE u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 402; P. OBERHOFFER u. H. ESSER, Stahl u. Eisen **47** (1927), 2021; F. WEVER u. W. JELLINGHAUS, Mitt. K. W. I. Eisenf. **13** (1931), 143. |
| Cu–Mn | 870° | R. SAHMEN, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 1; O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1926), 38; E. PERSSON, Z. phys. Chem. B. **9** (1930), 25. |
| Fe–Ni | | W. GUERTLER u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 205; R. RUER u. E. SCHÜTZ, Metallurgie **7** (1910), 415; K. HONDA u. S. MIURA, Sci. Rep. Tohoku Univ. **16** (1927), 745. |
| Fe–Pd * | | A. T. GRIGORJEW, Ann. Inst. Platine 8 (1931), 25. |
| Fe–Pt * | 1500° | E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 63; W. A. NEMILOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 49. |
| Fe–V * | 1468° | R. VOGEL u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 73; F. WEVER u. W. JELLINGHAUS, Mitt. K. W. I. Eisenf. **12** (1930), 317. |
| Mn–Ni * | 1030° | S. ŽEMCŽUŽNY, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 253; S. KAYA u. A. KUSSMANN, Z. Physik **72** (1931), 293. |
| Ni–Pd | 1237° | F. HEINRICH, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 322; W. FRAENKEL u. A. STERN, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 161. |
| Ni–V | 1360° | H. GIEBELHAUSEN, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 251. |

## II. Mischkristallreihen mit einer kleinen Lücke

| | Lücke | |
|---|---|---|
| Au–Fe | 1168°: 37—72 Fe<br>20°: 20—82 Fe | E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 281. |
| Cd–Hg | 190°: 75—77 Cd | H. C. BIJL, Z. phys. Chem. **41** (1902), 641. |
| Cd–Mg | 357°: ca. 8—10 Mg<br>20°: 24,5—28,5 Mg | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72; W. HUME-ROTHERY u. S. W. ROWELL, Journ. Inst. Met. **38** (1927), 137; G. GRUBE u. E. SCHIEDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **194** (1930), 190. |
| Cr–Ni | kleine Lücke bei 40 Ni | G. VOSS, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 34. |
| In–Tl | 180°: 30—37 In | N. S. KURNAKOW u. N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 430. |

## III. Sehr begrenzte Mischbarkeit im festen Zustande

| | Eutekt. Temperatur | |
|---|---|---|
| Ag–Be | 878° | G. OOSTERHELD, Z. anorg. u. allg. Chem. **97** (1916), 1. |
| Ag–Bi | 262° | G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 133; S. J. BRODERICK u. W. F. EHRET, Journ. phys. Chem. **35** (1931), 2627. |
| Ag–Cu | 778° | W. v. LEPKOWSKI, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 285; M. HANSEN, Z. Metallk. **21** (1929), 181; N. AGEJEW, M. HANSEN u. G. SACHS, Z. Physik **66** (1930), 350. |
| Ag–Na | 95° | E. QUERCIGH, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 301. |
| Ag–Pb | 305° | G. I. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 202. |
| Ag–Pt | | F. DOERINCKEL, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 333; N. S. KURNAKOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1928), 339; C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. (5) **5** (1930), 762. |

| | Eutekt. Temperatur | |
|---|---|---|
| Ag–Si | 800° | G. Arrivant, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 436. |
| Ag–Tl | 287° | G. J. Petrenko, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 133. |
| Al–Be | 644° | G. Oesterheld, Z. anorg. u. allg. Chem. **97** (1916), 1; R. S. Archer u. W. L. Fink, Z. Metallk. **20** (1928), 446. |
| Al–Ge | 423° | W. Kroll, Metall u. Erz **23** (1926), 682. |
| Al–Si | 577° | W. Fränkel, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 154; W. Köster u. F. Müller, Z. Metallk. **19** (1927), 52; E. H. Dix u. A. C. Heath, Z. Metallk. **20** (1928), 223. |
| Al–Sn | 232° | A. G. C. Gwyer, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 311. |
| Au–Bi | 240° | R. Vogel, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 145. |
| Au–Co | 997° | W. Wahl, Z. anorg. Chem. **66** (1910), 60. |
| Au–Cr | | R. Vogel u. E. Trilling, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 276. |
| Au–Si | 370° | Clara di Capua, Gazz. chim. Ital. **50** I (1920), 207. |
| Au–Tl | 132° | M. Levin, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 34. |
| Ba–Pb | 282° | J. Czochralski u. E. Rassow, Z. Metallk. **12** (1920), 337. |
| Be–Si | 1090° | G. Masing u. O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **8** (1929), 255. |
| Bi–Cd | 146° | A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137. |
| Bi–Cu | 268° | K. Jeriomin, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 412. |
| Bi–Hg | —40° | N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **36** (1903), 201. |
| Bi–Pb | 125° | A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137; W. Herold, Z. anorg. u. allg. Chem. **112** (1920), 131. |
| Bi–Sn | 140° | A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 148; H. Endo, Sci. Rep. Tohoku Univ. **14** (1925), Nr. 5; M. Le Blanc, M. Naumann u. D. Tschesno, Ber. Sächs. Ges. Wiss. math.-phys. Kl. **79** (1927), 71. |
| Cd–Pb | 249° | A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137. |
| Cd–Sn | 177° | A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137; M. Le Blanc, M. Naumann u. D. Tschesno, Ber. Sächs. Ges. Wiss. math.-phys. Kl. **79** (1927), 71; Y. Matuyama, Sci. pap. Inst. phys. chem. Res. **16** (1931), 312. |
| Cd–Tl | 203,5° | N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 86. |
| Cd–Zn | 266° | G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 415; G. Grube u. A. Burkhardt, Z. Metallk. **21** (1929), 231; D. Stockdale, Journ. Inst. Met. **44** (1931), 75. |
| Co–Cu | 1107° | R. Sahmen, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 1; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257. |
| Cr–Mo | 1460° | E. Siedschlag, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 191. |
| Hg–Pb | — 42° | E. Jänecke, Z. phys. Chem. **60** (1907), 399. |
| Hg–Sn | — 39° | W. J. van Heteren, Z. anorg. Chem. **42** (1904), 129. |
| Hg–Zn | — 42,5° | N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **36** (1903), 201. |
| Mg–Mn | | G. W. Pearson, Ind. Engin. Chem. **22** (1930), 367; E. Schmid u. G. Siebel, Metallwirtsch. **10** (1931), 923. |
| Pb–Sb | 228° | W. Gontermann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 419. |
| Pb–Sn | 180° | P. N. Degens, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 212; K. Honda u. H. Abé, Sci. Rep. Tohoku Univ. **19** (1930), 315. |
| Sb–Si | 630° | R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1. |
| Si–Sn | 232° | S. Tamaru, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 40. |
| Sn–Tl | 170° | N. S. Kurnakow, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 86; P. Fuchs, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 308. |
| Sn–Zn | 200° | R. Lorenz u. D. Plumbridge, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 228. |

## IV. Im flüssigen Zustande nur wenig mischbar

Ag–Co G. J. Petrenko, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 212; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Ag–Cr G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414.

Ag–Fe G. J. Petrenko, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 212; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Ag–Mn G. Arrivant, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 193.

Ag–Ni G. I. Petrenko, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 212; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Ag–V H. Giebelhausen, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 256.

Ag–W M. v. Schwarz, Metall- u. Legierungskunde. Stuttgart 1929, S. 73.

Al–Bi A. G. C. Gwyer, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 311; M. Hansen u. B. Blumenthal, Metallwirtsch. **10** (1931), 925.

Al–Cd A. G. C. Gwyer, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 113; M. Hansen u. B. Blumenthal, Metallwirtsch. **10** (1931), 925.

Al–K D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.

Al–Na C. H. Mathewson, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 191.

Al–Pb A. G. C. Gwyer, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 113; M. Hansen u. B. Blumenthal, Metallwirtsch. **10** (1931), 925.

Al–Tl F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 185.

As–Tl Q. A. Mansuri, Journ. Inst. Met. **28** (1922), 453.

Bi–Co K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Bi–Cr R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1.

Bi–Fe E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 58; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Bi–Si R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1.

Bi–Zn W. Spring u. L. Romanoff, Z. anorg. Chem. **13** (1897), 29.

Ca–Fe C. Quasebart, Metallurgie **3** (1906), 28; L. Stockem, Metallurgie **3** (1906), 147.

Ca–Na R. Lorenz u. R. Winzer, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 281.

Cd–Cr G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 427.

Cd–Fe E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 61; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Co–Pb K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293.

Co–Tl K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 318.

Cr–Cu G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414; E. Siedschlag, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 173.

Cr–Pb G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414.

Cr–Sn G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414.

Cr–Zn G. Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414.

Cu–Fe R. Sahmen, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 1; R. Ruer u. F. Goerens, Ferrum **14** (1916/17), 49; A. Müller, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 231; **169** (1928), 272; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

Cu–Mo E. Siedschlag, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 191.

Cu–Pb K. Friedrich u. M. Waehlert, Metall u. Erz **10** (1913), 578; S. Briesemeister, Z. Metallk. **23** (1921), 225; W. Claus, Z. Metallk. **23** (1931), 264.

Cu–Tl F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 185.

Cu–V H. Giebelhausen, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 251.

Cu–W O. Rumschöttel, Metall u. Erz **12** (1915), 45.

Fe–Pb E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 58; G. Tammann u. W. Oelsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257.

K–Li G. Masing u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 189.

K–Mg D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.

K–Zn D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.

Li–Na G. Masing u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 189.

Mg–Na C. H. Mathewson, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 194.

| | |
|---|---|
| Mn–Pb | R. S. WILLIAMS, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1. |
| Mn–Tl | N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 360. |
| Na–Zn | C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 91. |
| Ni–Pb | G. VOSS, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 34; G. TAMMANN u. W. OELSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 257. |
| Ni–Tl | G. VOSS, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 34. |
| Pb–Si | S. TAMARU, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 40. |
| Pb–Zn | W. SPRING u. L. ROMANOFF, Z. anorg. Chem. **13** (1897), 29. |
| Si–Tl | S. TAMARU, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 40. |
| Tl–Zn | A. v. VEGESACK, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 30. |

## V. Legierungen, die nur eine Verbindung bilden

| | Formel d. Vbdg. | |
|---|---|---|
| Ag–Hg | $Ag_3Hg_4$ | G. TAMMANN u. TH. STASSFURTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 357; A. A. SUNIER u. C. B. HESS, Journ. Amer. Chem. Soc. **50** (1928), 662. |
| Ag–Sb | $Ag_3Sb$ | G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 133; S. J. BRODERICK u. W. F. EHRET, Journ. phys. Chem. **35** (1931), 2627. |
| Al–Sb | AlSb | G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 53; E. H. DIX, F. KELLER u. L. A. WILLEY, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Met. Engg. 1930, Nr. 356. |
| Al–Zn | $Al_2Zn_3$ | O. BAUER u. O. VOGEL, Int. Z. Metallogr. 8 (1916), 101; D. HANSON u. M. L. V. GAYLER, Journ. Inst. Met. **27** (1922), Nr. 1; W. SANDER u. K. L. MEISSNER, Z. Metallk. **16** (1924), 221; T. ISHIHARA, Journ. Inst. Met. **33** (1925), 73. |
| Au–Na | $Au_2Na$ | C. H. MATHEWSON, Int. Z. Metallogr. **1** (1911), 81. |
| Au–Sb | $AuSb_2$ | R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 145; O. NIAL, A. ALMIN, A. WESTGREN, Z. phys. Chem. B. **14** (1931), 81. |
| Au–Te | $AuTe_2$ | G. PELLINI u. E. QUERCIGH, Atti R. Accad. Lincei V. **19** (1910), 445. |
| Bi–Mg | $Mg_3Bi_2$ | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72. |
| Ca–Mg | $Mg_4Ca_3$ | N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352. |
| Cd–Te | CdTe | M. KOBAYASHI, Z. anorg. Chem. **69** (1911), 1. |
| Cu–Hg | CuHg | G. TAMMANN u. TH. STASSFURTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 357. |
| Fe–Zr | $Fe_3Zr_2$ | R. VOGEL u. W. TONN, Archiv. Eisenhüttenw. **5** (1931/32), 387. |
| Hg–Te | HgTe | G. PELLINI, Atti R. Accad. Lincei V. 18 (1909), 211. |
| J–Te | $TeJ_4$ | E. H. JAEGER u. J. B. MENKE, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 241. |
| K–Na | $Na_2K$ | N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 109. |
| Li–Zn | $Zn_3Li_2$ | W. FRAENKEL u. R. HAHN, Metallwirtsch. **10** (1931), 641. |
| Mg–Pb | $Mg_2Pb$ | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **44** (1905), 117; M. HANSEN, Z. Metallk. **19** (1927), 454. |
| Mg–Sb | $Mg_3Sb_2$ | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72. |
| Mg–Si | $Mg_2Si$ | R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 46; W. SCHMIDT, Z. Metallk. **19** (1927), 452. |
| Mg–Sn | $Mg_2Sn$ | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 76; W. HUME-ROTHERY, Journ. Inst. Met. **35** (1926), 336. |
| Mo–Ni | MoNi | N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 356. |
| Ni–W | $Ni_6W$ | R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **116** (1921), 231. |
| Pb–Te | PbTe | H. FAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **27** (1905), 81. |
| Pb–Tl | $PbTl_2$ | K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 452. |
| Pt–Tl | PtTl | L. HACKSPILL, Compt. rend. **146** (1908), 820. |
| Sb–Te | $Sb_2Te_3$ | H. FAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **27** (1902), 95. |

| | Formel d. Vbdg. | |
|---|---|---|
| Sb–Tl | $Tl_3Sb$ | R. S. WILLIAMS, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 127; E. PERSSON u. A. WESTGREN, Z. phys. Chem. **136** (1928), 208. |
| Sn–Te | SnTe | H. FAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **29** (1907), 1265. |
| Te–Zn | TeZn | M. KOBAYASHI, Int. Z. Metallogr. **2** (1912), 65. |

## VI. Legierungsreihen mit mehreren Verbindungen oder mehreren Mischungslücken

| | |
|---|---|
| Ag–Al | G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 49; M. HANSEN, Z. Metallk. **20** (1928), 217; A. F. WESTGREN u. A. J. BRADLEY, Phil. Mag. (7) **6** (1928), 280; E. CREPAZ, Atti III° Congresso Nazionale Chim. pura appl. 1929, 371. |
| Ag–Ca | N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352. |
| Ag–Cd | G. J. PETRENKO u. A. S. FEDOROW, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 157; W. FRAENKEL u. A. WOLF, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 145; P. H. DURRANT, Journ. Inst. Met. **45** (1931), 99. |
| Ag–La | G. CANNERI, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803. |
| Ag–Li | S. PASTORELLO, Gazz. chim. Ital. **61** (1931), 47. |
| Ag–Mg | S. F. ŽEMCŽUŽNY, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 400; W. GUERTLER, Z. Metallk. **19** (1927), 68. |
| Ag–Sn | G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 200; A. J. MURPHY, Journ. Inst. Met. **35** (1926), 107; O. NIAL, A. ALMIN u. A. WESTGREN, Journ. phys. Chem. **14** (1931), 81. |
| Ag–Te | G. PELLINI u. E. QUERCIGH, Atti R. Accad. Lincei V. **19** (1910), 415. |
| Ag–Zn | G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 347; **184** (1929), 376; **185** (1930), 96. |
| Al–Au | C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE, Phil. Trans. **194** A (1900), 201. |
| Al–Ca | L. DONSKI, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 185; K. MATSUYAMA, Sci. Rep. Tohoku Univ. **17** (1928), 783. |
| Al–Ce | R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 41. |
| Al–Co | A. G. C. GWYER, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 136. |
| Al–Cr | G. HINDRICHS, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414. |
| Al–Cu | A. G. C. GWYER, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 113; D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 275; E. H. DIX u. H. H. RICHARDSON, Z. Metallk. **18** (1926), 196. |
| Al–Fe | A. G. C. GWYER, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 113; Journ. Inst. Met. **38** (1927), 35; F. WEVER u. A. MÜLLER, Mitt. K. W. I. Eisenf. **11** (1929), 220; V. FUSS, Z. Metallk. **23** (1931), 231. |
| Al–La | G. CANNERI, Metallurgia Italiana **24** (1932), 99. |
| Al–Mg | G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 225; D. HANSON u. M. L. V. GAYLER, Journ. Inst. Met. **24** (1920), 201; E. H. DIX u. F. KELLER, Z. Metallk. **21** (1929), 205; E. SCHMID u. G. SIEBEL, Z. Metallk. **23** (1931), 202. |
| Al–Mn | G. HINDRICHS, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 414; E. H. DIX u. W. D. KEITH, Z. Metallk. **19** (1927), 497; E. RASSOW, Hauszeitschr. f. Aluminium **1** (1929), 187. |
| Al–Ni | A. G. C. GWYER, Z. Anorg. Chem. **57** (1908), 113. |
| Al–Pt | CHOURIGUINE, Rev. de Metallurgique **9** (1912), 874. |
| As–Fe | K. FRIEDRICH, Metallurgie **4** (1907), 129; P. OBERHOFFER u. A. GALLASCHIK, Stahl u. Eisen **43** (1923), 398; G. HÄGG, Z. Kristallogr. **71** (1929), 134. |
| As–S | W. P. A. JONKER, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 89. |
| As–Zn | K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie **3** (1906), 477; W. HEIKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 264. |
| Au–Cd | R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 319; P. SALDAU, Int. Z. Metallogr. **7** (1914), 3; P. J. DURRANT, Journ. Inst. Met. **41** (1929), 139. |
| Au–Hg | N. PARRAVANO, Gazz. chim. ital. **48** II. (1918), 123. |

Au–La G. CANNERI, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
Au–Mg R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 169; **67** (1910), 442.
Au–Pb R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 11.
Au–Sn R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 60; S. STENBECK u. A. WESTGREN, Z. phys. Chem. B. **14** (1931), 91.
Au–Zn R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 319; P. SALDAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1925), 325.
Bi–Ca L. DONSKI, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 185; E. KURZYNIEC, Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres A. **1931**, 31.
Bi–Ce R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 323.
Bi–J H. S. VAN KLOOSTER, Z. anorg. Chem. **80** (1913), 104.
Bi–K D. P. SMITH, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.
Bi–Mn P. SIEBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 171.
Bi–Na C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 171.
Bi–Ni G. VOSS, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 34; G. HÄGG u. G. FUNKE, Z. phys. Chem. B. **6** (1930), 272.
Bi–Rh E. J. RODE, Ann. Inst. Platine **7** (1929), 21.
Bi–Fe K. MÖNKEMEYER, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 419; H. ENDO, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **14** (1925), Nr. 5.
Bi–Tl M. CHIKASHIGE, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 328; N. KURNAKOW, S. ŽEMCŽUŽNY u. V. TARARIN, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 200.
Ca–Cd L. DONSKI, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 185.
Ca–Cu N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352.
Ca–Hg A. EILERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 96.
Ca–Pb N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352.
Ca–Si S. TAMARU, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 81; L. WÖHLER u. O. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 1.
Ca–Sn L. DONSKI, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 185; W. HUME-ROTHERY, Journ. Inst. Met. **35** (1926), 325.
Ca–Tl N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352.
Ca–Zn L. DONSKI, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 185.
Cd–Cu R. SAHMEN, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 301; C. H. M. JENKINS u. D. HANSON, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 257.
Cd–K D. P. SMITH, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.
Cd–Li G. MASING u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 183.
Cd–Na C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 171.
Cd–Sb W. TREITSCHKE, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 217; F. HALLA u. J. ADLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1930), 184.
Ce–Cu F. HANAMAN, Int. Z. Metallogr. **7** (1915), 174.
Ce–Fe R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **99** (1917), 26; F. CLOTOFSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 1.
Ce–Mg R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 277
Ce–Sn R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 319.
Co–Cr K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293; F. WEVER u. U. HASCHIMOTO, Mitt. K. W. I. Eisenf. **11** (1929), 293.
Co–Sb K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293.
Co–Si K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293.
Co–Sn K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 293.
Co–W K. KREITZ, Metall u. Erz **19** (1922), 137; W. GEISS u. J. A. M. VAN LIEMPT, Z. Metallk. **19** (1927), 113.
Cr–Sb R. S. WILLIAMS, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1.
Cs–Hg N. S. KURNAKOW u. G. J. ŽUKOWSKY, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 416.
Cs–S W. BILTZ u. E. WILKE-DÖRFURT, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 316.
Cu–La G. CANNERI, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
Cu–Mg R. SAHMEN, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 1; O. DAHL, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **6** (1927), 222.
Cu–Sb A. BAIKOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36** (1904), 111; H. REIMANN, Z. Metallk. **12** (1920), 321; E. V. HOWELLS u. W. MORRIS-JONES, Phil. Mag. (7) **9** (1930), 993.

Cu–Si E. Rudolfi, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 216; K. Matsuyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **17** (1928), 665; S. Arrhenius u. A. Westgren, Z. phys. Chem. B. **14** (1931), 66.
Cu–Sn C. T. Heycock u. F. H. Neville, Proc. Roy. Soc. London **71** (1903), 409; O. Bauer u. O. Vollenbruck, Mitt. Prüf. A. **40** (1922), 281; M. Hansen, Z. Metallk. **19** (1927), 407; W. Broniewski u. B. Hackiewicz, Compt. rend. **187** (1928), 651; W. Hume-Rothery, Phil. Mag. (7) **8** (1928), 651.
Cu–Te M. Chikashige, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 50.
Cu–Zn V. E. Tafel, Metallurgie **5** (1908), 343; O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk. **19** (1927), 423; R. Ruer u. K. Kremers, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 194.
Fe–Mo W. P. Sykes, Stahl u. Eisen **47** (1927), 1341; Trans. Amer. Soc. Steel Treating **17** (1930), 280.
Fe–Sb N. S. Kurnakow u. N. S. Konstantinow, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 1; G. Hägg, Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis IV. **7** (1929), Nr. 1.
Fe–Si W. Guertler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **47** (1905), 163; F. Wever u. P. Giani, Mitt. K. W. I. Eisenf. 7 (1925), 5; H. Esser u. P. Oberhoffer, Ber. d. Fachausschüsse d. V. d. Eisenh.-Werkstoffausschuß Ber. Nr. 69, 1925; H. Hanemann u. H. Voss, C. Hütt. **31** (1927), 259; T. Murakami, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **16** (1927), 475; J. L. Haughtonn u. M. L. Becker, Iron Coal Trades Rev. **120** (1930), 759.
Fe–Sn E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 281; F. Wever u. W. Reinecken, Mitt. K. W. I. Eisenf. **7** (1925), 70.
Fe–W K. Honda u. T. Murakami, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **6** (1917), 236; W. P. Sykes, Stahl u. Eisen **46** (1926), 1834; Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Met. Engg. 1930, Nr. 307.
Fe–Zn U. Raydt u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 257; Y. Ogawa u. T. Murakami, Technol. Rep. Tohoku Univ. **8** (1928), 53.
Hg–K E. Jänecke, Z. phys. Chem. **58** (1907), 245; Z. Metallk. **20** (1928), 113.
Hg–Li G. J. Žukowsky, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 409.
Hg–Na A. Schüller, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 385; E. Jänecke, Z. Metallk. **20** (1928), 113.
Hg–Rb N. S. Kurnakow u. G. J. Žukowsky, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 423.
Hg–Tl G. D. Roos, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 358.
J–Sn H. S. van Klooster, Z. anorg. Chem. **79** (1912), 223.
K–Pb D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.
K–Sn D. P. Smith, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 109.
K–Tl N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 86.
La–Mg G. Canneri, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
La–Pb G. Canneri, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
La–Sn G. Canneri, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
La–Tl G. Canneri, Metallurgia Italiana **23** (1931), 803.
Li–Sn G. Masing u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 183.
Mg–Ni G. Voss, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 34.
Mg–Tl G. Grube, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 76.
Mg–Zn G. Grube, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72; Z. Elektrochem. **35** (1929), 315; W. Hume-Rothery u. E. O. Rounsefeld, Journ. Inst. Met. **41** (1929), 119.
Mn–Sb R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1.
Mn–Si F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 117.
Mn–Sn R. S. Williams, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 1.
Mn–Zn P. Siebe, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 171; Ch. L. Ackermann, Z. Metallk. **19** (1927), 200; N. Parravano u. V. Caglioto, Atti R. Accad. Lincei (6) **14** (1931), 166.
Na–Pb C. H. Mathewson, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 171.
Na–S K. Friedrich, Metall u. Erz **11** (1914), 79.
Na–Sb C. H. Mathewson, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 171.

Na–Sn C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem 46 (1905), 101; W. HUME-ROTHERY, Journ. chem. Soc. (1928), 947.
Na–Te G. PELLINI u. E. QUERCIGH, Atti R. Accad. Lincei V. 19 (1910), 350.
Na–Tl N. S. KURNAKOW u. N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 30 (1902), 86.
Ni–Sb K. LOSSEW, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 58.
Ni–Si W. GUERTLER u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 93.
Ni–Sn G. VOSS, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 34.
Ni–Zn V. TAFEL, Metallurgie 4 (1907), 784; H. HAFNER, Diss. Freiberg i. Sa. 1927.
P–Sn A. C. VIVIAN, Journ. Inst. Met. 23 (1920), 325.
Pb–Pd R. RUER, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 345.
Pb–Pt F. DOERINCKEL, Z. anorg. Chem. 54 (1907), 33.
Pd–Sb W. SANDER, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 97; A. T. GRIGORJEW, Ann. Inst. Platine 7 (1930), 32.
Pt–Sb K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie 6 (1909), 1.
Pt–Sn F. DOERINCKEL, Z. anorg. Chem. 54 (1907), 333.
Rb–S W. BILTZ u. E. WILKE-DÖRFURT, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 314.
Sb–Sn R. S. WILLIAMS, Z. anorg. Chem. 55 (1907), 1; W. BRONIEWSKI u. L. SLIWOWSKI, Compt. rend. 186 (1928), 1615.
Sb–Zn S. F. ŽEMČUŽNY, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 384; T. TAKEI, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16 (1927), 1031.
Se–Sn W. BILTZ u. W. MECKLENBURG, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 232.
Te–Tl M. CHIKASHIGÉ, Z. anorg. Chem. 78 (1912), 68.

## VII. Unvollständig untersuchte Systeme

Ag–As W. HEIKE u. A. LEROUX, Z. anorg. Chem. 92 (1915), 119.
Ag–S K. FRIEDRICH u. A LEROUX, Metallurgie 3 (1906), 365.
Ag–Se K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie 5 (1908), 150.
Ag–Zr C. SYKES, Journ. Inst. Met. 41 (1919), 188.
Al–B P. HAENNI, Rev. Metallurgie 23 (1926), 342.
Al–C O. RUFF u. E. JELLINEK, Z. anorg. Chem. 97 (1916), 312.
Al–Li P. ASSMANN, Z. Metallk. 18 (1926), 51.
Al–Mo H. REIMANN, Z. Metallk. 14 (1922), 123.
Al–Th A. LEBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 16.
Al–Ti E. VAN ERCKELENS, Metall u. Erz 20 (1923), 207; W. MANCHOT u. A. LEBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1925), 26.
Al–Zr C. SYKES, Journ. Inst. Met. 41 (1929), 181.
As–Au A. P. SCHLEICHER, Int. Z. Metallogr. 6 (1914), 18.
As–Bi K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie 5 (1908), 158.
As–Cd S. F. ŽEMČUŽNY, Int. Z. Metallogr. 4 (1913), 228.
As–Co K. FRIEDRICH, Metallurgie 5 (1908), 150.
As–Cu W. FRIEDRICH, Metallurgie 5 (1908), 529.
As–Hg E. DUMESNIL, Compt. rend. 152 (1911), 868.
As–Mn P. SCHOEN, Metallurgie 8 (1911), 739.
As–Ni K. FRIEDRICH, Metall u. Erz 10 (1913), 659.
As–Pb K. FRIEDRICH, Metallurgie 3 (1906), 41.
As–Pt K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie 5 (1908), 148.
As–Sn N. PARRAVANO u. P. DE CESARIS, Int. Z. Metallogr. 2 (1912), 1.
Au–S K. FRIEDRICH, Metallographie 5 (1908), 603.
Au–Se K. FRIEDRICH, Metallographie 5 (1908), 603.
B–Fe F. WEVER u. A. MÜLLER, Mitt. K. W. I. Eisenf. 11 (1929), 193.
B–Ni H. GIEBELHAUSEN, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 251.
Be–Co G. MASING, Z. Metallk. 20 (1928), 19.
Be–Cu G. OESTERHELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 97 (1916), 1; G. MASING u. O. DAHL, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8 (1929), 94 u. 154.
Be–Fe G. OESTERFELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 97 (1916), 1; F. WEVER u. A. MÜLLER, Mitt. K. W. I. Eisenf. 11 (1929), 218.
Be–Mg G. OESTERHELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 97 (1916), 14.

Be–Ni G. Masing u. O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8 (1929), 211.
Bi–S A. H. W. Aten, Z. anorg. Chem. 47 (1905), 387.
C–Co O. Ruff u. F. Keilig, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 410.
C–Cr R. Kraiczek u. F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1930), 193.
C–Fe R. Ruer u. F. Goerens, Ferrum 14 (1916/17), 161.
C–Mn O. Ruff u. W. Bormann, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 365.
C–Mo T. Takei, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 17 (1928), 939.
C–Ni O. Ruff u. W. Bormann, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 386; T. Kasé, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 14 (1925), 189.
C–V A. Osawa u. M. Oya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19 (1930), 95.
C–W O. Ruff, Z. anorg. Chem. 85 (1914), 292; K. Becker, Z. Metallk. 20 (1928), 437.
Ca–Sb L. Donski, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 185.
Cd–Co K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 322.
Cd–Ni G. Voss, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 34.
Ce–Pb R. Vogel, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 319.
Ce–Si R. Vogel, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 326.
Ce–Zn F. Clotofski, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 1.
Co–Mo U. Raydt u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 246.
Co–P S. Žemčužny u. J. Schepelew, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 245.
Co–Pt F. W. Constant, Phys. Rev. (2) 35 (1930), 116.
Co–S K. Friedrich, Metallurgie 5 (1908), 212.
Co–Zn K. Lewkonja, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 293.
Cr–N G. Valensi, Journ. chim. phys. 26 (1929), 152 u. 202; R. Blix, Z. phys. Chem. B. 3 (1929), 229.
Cu–O R. Vogel u. W. Pocher, Z. Metallk. 21 (1929), 333.
Cu–P E. Heyn u. O. Bauer, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 129.
Cu–S K. Friedrich u. M. Waehlert, Metall u. Erz 10 (1913), 976.
Cu–Se K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie 5 (1908), 355.
Cu–Zr T. E. Allibone u. C. Sykes, Journ. Inst. Met. 39 (1928), 176.
Fe–N O. Eisenhut u. E. Kaupp, Z. Elektrochem. 36 (1930), 392; E. Lehrer, Z. Elektrochem. 36 (1930), 460; W. Köster, Archiv Eisenhüttenw. 4 (1930/31), 537.
Fe–O C. Bendicks u. H. Löfquist, Z. V. D. I. 71 (1927), 1576; W. Krings u. J. Kempkens, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 313; H. Schenck u. E. Hengler, Archiv Eisenhüttenw. 5 (1931/32), 209; L. B. Pfeil, Journ. Iron Steel Inst. 132. I. (1931), 251.
Fe–P E. Gercke, Metallurgie 5 (1908), 604; H. Esser u. P. Oberhoffer, Ber. d. Werkstoffaussch. Eisenh. Nr. 69 (1925); H. Hanemann u. H. Voss, C. Hütt. 31 (1927), 259; L. Jordan, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 17 (1930), 273.
Fe–S R. Loebe u. E. Becker, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 301; K. Magazaki, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 17 (1928), 877.
Fe–Ti J. Lamort, Ferrum 11 (1913/14), 225.
Fe–Tl E. Isaac u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 55 (1907), 61.
Li–Mg G. Masing u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 197.
Li–Pb J. Czochralski u. E. Rassow, Z. Metallk. 19 (1927), 111.
Mn–P S. Žemčužny, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 247.
Ni–P N. S. Konstantinow, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 405.
Ni–S K. Bornemann, Metallurgie 7 (1910), 667.
Ni–Zr T. E. Allibone u. C. Sykes, Journ. Inst. Met. 39 (1928), 182.
Pb–S K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie 2 (1905), 536.
Pb–Se K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie 5 (1908), 355.
Pb–Sr E. Piwowarski, Z. Metallk. 14 (1922), 301.
Pt–S K. Friedrich, Metallurgie 5 (1908), 603.
S–Sn W. Biltz u. W. Mecklenburg, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 231.
S–Zn K. Friedrich, Metallurgie 5 (1908), 603.
Si–V H. Giebelhausen, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 251.

# Dreistoffsysteme

| | |
|---|---|
| Ag-Al-Cu | S. UENO, Anniversary Vol. dedic. to M. CHIKASHIGÉ (1930), 57. |
| Ag-Al-Zn | S. UENO, Memoirs Coll. Science (Kyoto) A **13** (1930), 91. |
| Ag-Au-Cu | E. JÄNECKE, Metallurgie 8 (1911), 597; L. STERNER-RAINER, Z. Metallk. **18** (1926), 143. |
| Ag-Au-Ni | P. DE CESARIS, Gazz. chim. ital. **43** II (1913), 609. |
| Ag-Au-Te | N. PELLINI, Gazz. chim. ital. **45** I (1915), 469. |
| Ag-Cu-Cd | W. FRAENKEL u. P. SCHALLER, Z. Metallk. **20** (1928), 237. |
| Ag-Cu-Fe | E. LÜDER, Z. Metallk. **16** (1924), 61. |
| Ag-Cu-Mn | M. KEINERT, Z. phys. Chem. A. **156** (1931), 291. |
| Ag-Cu-Ni | P. DE CESARIS, Gazz. chim. ital. **43** II (1913), 365. |
| Ag-Cu-O | J. A. A. LEROUX u. K. W. FRÖHLICH, Z. Metallk. **23** (1931), 250. |
| Ag-Cu-Pb | K. FRIEDRICH u. A. LEROUX, Metallurgie **4** (1907), 293. |
| Ag-Cu-S | W. GUERTLER u. E. LÜDER, Metall u. Erz **21** (1924), 133. |
| Ag-Cu-Sn | W. GUERTLER u. W. BONSACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 22. |
| Ag-Cu-Zn | S. UENO, Memoirs Coll. Science (Kyoto) A **12** (1929), 347. |
| Ag-Fe-S | W. GUERTLER u. E. LÜDER, Metall u. Erz **21** (1924), 65. |
| Ag-Hg-Sn | R. A. JOYNER, Trans. chem. Soc. 8 (1911), 99; HUIJET, Journ. chem. Soc. **103** (1913), 2247; G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 65; G. TAMMANN u. O. DAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 16. |
| Ag-Pb-S | W. GUERTLER u. E. LÜDER, Metall u. Erz **21** (1924), 173. |
| Ag-Pb-Sb | W. GUERTLER, Forsch.-Arb. z. Metallk. 1923 (Berlin), H. 1, S. 8. |
| Ag-Pb-Sn | N. PARRAVANO, Int. Z. Metallogr. **1** (1911), 89; **3** (1912), 15. |
| Ag-Pb-Zn | R. KREMANN u. F. HOFMEIER, Wien. Sitz.-Ber. (1911), IIb **120** 283; Monatsh. **32** (1911), 563. |
| Ag-Cd-Sb, Ag-Cu-Sb, Ag-Sb-Zn | W. GUERTLER u. W. ROSENTHAL, Z. Metallk. **24** (1932), 7, 30. |
| Al-Be-Cu | G. MASING u. O. DAHL, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8 (1929), 202. |
| Al-Be-Mg | G. MASING u. O. DAHL, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8 (1929), 248. |
| Al-C-Fe | O. v. KEIL u. JUNGWIRTH, Arch. f. Eisenhüttenw. 4 (1930), 221. |
| Al-Ca-Si | G. DOAN, Z. Metallk. **18** (1926), 350. |
| Al-Cd-Zn | N. F. BUDGEN, Journ. chem. Soc. **125** (1924), 1642; G. DOAN, Z. Metallk. 18 (1926), 350; V. JAREŠ, Proc. Am. Inst. Min. Met. Eng. (1927), 65. |
| Al-Co-Cu | E. MORLET, Compt. rend. **189** (1929), 102. |
| Al-Cu-Fe | A. G. C. GWYER, K. W. L. PHILLIPS u. L. MANN, Journ. Inst. Met. **40** (1928), 309. |
| Al-Cu-Mg | R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 265; W. FRAENKEL, Z. Metallk. **12** (1920), 225; M. L. V. GAYLER, Journ. Inst. Met. **29** (1923), 507; V. FUSS, Z. Metallk. **16** (1924), 24; B. OTÁNI, Journ. Soc. chem. Ind. (Japan) **26** (1926), 427. |
| Al-Cu-Mn | W. KRINGS u. W. OSTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 145; O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 126. |
| Al-Cu-Ni | K. E. BINGHAM u. J. L. HAUGHTON, Journ. Inst. Met. **29** (1923), 71; CH. R. AUSTIN u. A. J. MURPHY, Journ. Inst. Met. **29** (1923), 327; K. E. BINGHAM, Journ. Inst. Met. **36** (1926), 137; H. NISHIMURA, Suiyô-Kwaishi **5** (1928), 616. |
| Al-Cu-Si | A. G. C. GWYER, H. W. L. PHILLIPS u. L. MANN, Journ. Inst. Met. **40** (1928), 302. |
| Al-Cu-Sn | C. A. EDWARDS u. J. H. ANDREW, Journ. Inst. Met. **2** (1910), 29; E. MORLET, Compt. rend. **189** (1929), 102. |

Al–Cu–Zn H. Carpenter u. A. Edwards, Int. Z. Metallogr. **2** (1912), 209; V. Jarès, Int. Z. Metallogr. **10** (1919), 1; E. H. Schulz, Metall u. Erz **16** (1919), 170; D. Hanson u. M. L. Gayler, Journ. Inst. Met. **34** (1925), 125; M. Hamasumi u. S. Matoba, Techn. Rep. Tôhoku **8** (1928), 71; O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk. **24** (1932), 1, 73.

Al–Fe–Si E. Wetzel, Metallbörse **13** (1923), 738; A. G. C. Gwyer u. H. W. L. Phillips, Journ. Inst. Met. **40** (1928), 315; E.H.Dix u. A. C. Heath, Am. Inst. Met. Eng. Tech. Publ. **30** (1927), 1; V. Fuss, Z. Metallk. **23** (1931), 231; F. Wever u. A. Heinzel, Mitt. K. W. J. Düss. **13** (1931), 193.

Al–Mg–Si D. Hanson u. M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met. **26** (1921), 321; W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **15** (1923), 180; **16** (1924), 15; V. Fuss, Z. Metallk. **16** (1924), 24; E. H. Dix u. W. Graham, Techn. Publ. Am. Inst. Min. Met. Eng. (1930), Nr. 356.

Al–Mg–Zn G. Eger, Int. Z. Metallogr. **4** (1914), 29; W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **15** (1923), 180; **16** (1924), 14; V. Fuss, Z. Metallk. **16** (1924), 24.

Al–Mo–Ni H. Pfautsch, Z. Metallk. **17** (1925), 125.

Al–Na–Si B. Otani, Z. Metallk. **19** (1927), 166.

Al–Ni–Si C. Hisatsune, Suiyô-Kwaishi **5** (1926), 52.

Al–Sb–Si T. Matsukawa, Suiyô-Kwaishi **5** (1926), 596.

Al–Si–Zn W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **15** (1923), 180; **16** (1924), 15.

Al–Sn–Zn L. Losana u. E. Carozzi, Gazz. chim. ital. **53** (1923), 546; H. Nishimura u. O. Suzuki, Suiyô-Kwaishi **4** (1925), 1441; V. Jarès, Proc. Am. Inst. Min. Met. Eng. (1927), 65.

As–Co–Ni K. Friedrich, Metall u. Erz **10** (1913), 662.

As–Pb–Sb E. Abel u. O. Redlich, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 221.

As–Ni–S K. Friedrich, Metall u. Erz **10** (1913), 662.

As–Sb–Sn J. E. Stead u. L. J. Spencer, Engineering Nr. 2811 (1919), 663.

Au–Cu–Pb K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie **4** (1907), 293.

Au–Ni–Pd W. Fraenkel u. A. Stern, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 160.

B–C–Fe G. Tammann u. R. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 225.

Be–Cu–Sn G. Masing u. O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **8** (1929), 202.

Be–Cu–Zn G. Masing u. O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **8** (1929), 202.

Bi–Ca–Cu K. L. Meissner, Z. Metallk. **14** (1922), 176.

Bi–Cd–Pb W. E. Barlow, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 178.

Bi–Cd–Sn A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137.

Bi–Cd–Zn C. H. Mathewson u. W. M. Scott, Int. Z. Metallogr. **5** (1914), 1.

Bi–Cu–Mg K. L. Meissner, Z. Metallk. **14** (1922), 175.

Bi–Cu–Mn K. L. Meissner, Z. Metallk. **14** (1922), 173.

Bi–Cu–Ni K. L. Meissner, Z. Metallk. **14** (1922), 173.

Bi–Cu–S K. L. Meissner, Metall u. Erz **18** (1921), 358.

Bi–Cu–Sb N. Parravano, Gazz. chim. ital. **40** II (1910), 445.

Bi–Pb–Sb R. A. Morgen, L. G. Swenson, F. C. Nix u. E. H. Roberts, Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. Nr. **43** (1927), 1.

Bi–Pb–Sn G. Charpy, Contribution à l'etude des alliages (1901), 200; E. S. Shepherd, Journ. Am. Chem. Soc. **6** (1902), 519.

Bi–Pb–Zn H. Fincke, Metallbörse **17** (1927), 1119.

Bi–S–Te M. Amadori, Gazz. chim. ital. **48** II (1918), 42.

Bi–Sn–Zn S. D. Muzaffar, Journ. chem. Soc. **123** (1923), 2341.

C–Cr–Fe K. Daeves, Z. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 55; K. Fischbeck, Stahl u. Eisen **44** (1924), 714; Th. Meierling u. W. Denecke, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 113; A. v. Vegesack, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 30; M. A. Grossmann, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **75** (1927), 214; A. Westgren, G. Phragmen u. T. Negresko, Journ. Iron Steel **117** (1928), 383.

C–Cu–Fe T. Ishimara, T. Yonekura u. T. Ishigaki, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **15** (1926), 81.

C–Fe–Mn F. Wüst, Metallurgie **6** (1909), 3; P. Goerens, Metallurgie **6** (1909), 538.

C–Fe–N A. Westgren, Metal Progress **20** (1931), 50.

C–Fe–Ni T. Kasé, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **14** (1925), 173; F. Wever u. W. Jellinghaus, Mitt. K. W. J. Eisen Düss. **13** (1931), 93.

C–Fe–O W. Reinders u. P. van Groningen, Rec. Trav. Pays-Bas **40** (1921), 701; R. R. Garren, Trans. Faraday Soc. **24** (1927), 201.

C–Fe–P F. Wüst, Metallurgie **5** (1908), 73; P. Goerens u. W. Dobbelstein, Metallurgie **5** (1908), 561; R. Vogel, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1929), 369.

C–Fe–S H. Hanemann u. A. Schildkötter, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1929), 427; R. Vogel u. G. Ritzau, Arch. Eisenhüttenw. **4** (1931), 549.

C–Fe–Sb P. Goerens u. K. Ellinger, Metallurgie **7** (1910), 72.

C–Fe–Si W. Gontermann, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 373; D. Hanson, Gießerei-Ztg. **25** (1928), 148; T. D. Jensen, Journ. Iron Steel Inst. **120** (1929), 187; T. Satô, Technol. Rep. Tôhoku **9** (1931), 515.

C–Fe–Sn P. Goerens u. K. Ellinger, Metallurgie **7** (1910), 76.

C–Fe–Ti K. Tamaru, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **14** (1925), 25.

C–Fe–V P. Pütz, Metallurgie **3** (1906), 635; R. Vogel u. E. Martin, Arch. Eisenhüttenw. **4** (1931), 487; M. Oya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **19** (1930), 315; H. Hougardy, Arch. Eisenhüttenw. **4** (1931), 497.

C–Fe–W S. Takeda, Technol. Rep. Tôhoku **9** (1931), 483, 488, 627.

**Ca**–S–O R. Schenck u. H. Jordan, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1928), 389.

**Cd**–Cu–Sb A. Schleicher, Int. Z. Metallogr. **3** (1913), 102.

Cd–Cu–Zn C. H. M. Jenkins Journ. Inst. Met. **38** (1927), 271.

Cd–Hg–Na E. Jänecke, Z. phys. Chem. **57** (1906), 507; Z. Metallk. **20** (1928), 113.

Cd–Hg–Pb E. Jänecke, Z. phys. Chem. **60** (1907), 399; **73** (1910), 328.

Cd–Mg–Zn G. Bruni, C. Sandonnini u. E. Quercigh, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 73; **78** (1912), 273.

Cd–Pb–Sb E. Abel, O. Redlich u. J. Adler, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 269.

Cd–Pb–Sn A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 137; K. Kaneko u. A. Araki, Nihou-Kôgyôkwaishi **41** (1925), 437.

Cd–Pb–Tl C. di Capua, Gazz. chim. ital. **55** (1925), 280.

Cd–Pb–Zn Maurice Cook, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 297, Nr. 1.

Cd–Sn–Zn R. Lorenz u. D. Plumbridge, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 228.

**Cu**–Fe–Mn N. Parravano, Int. Z. Metallogr. **4** (1914), 187; F. Östermann, Z. Metallk. **17** (1925), 278.

Cu–Fe–Ni R. Vogel, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 1.

Cu–Fe–Pb W. Guertler u. F. Menzel, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 201; Z. Metallk. **15** (1923), 230.

Cu–Mn–Ni N. Parravano, Int. Z. Metallogr. **4** (1914), 182.

Cu–Mn–S K. L. Meissner, Metall u. Erz **18** (1921), 438.

Cu–Mn–Zn O. Heusler, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1926), 37.

Cu–Mo–Ni Dreibholz, Z. phys. Chem. **108** (1924), 1.

Cu–Ni–Pb W. Guertler u. F. Menzel, Z. Metallk. **15** (1923), 223; N. Parravano, Gazz. chim. ital. **44** II (1912), 375.

Cu–Ni–Sn W. B. Price, C. G. Grant u. A. J. Phillips, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. Nr. **103** (1928), 1.

Cu–Ni–Zn V. E. Tafel, Metallurgie **5** (1908), 343, 375, 413; O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk. **21** (1929), 357 u. 406.

Cu–O–S W. Reinders u. F. Goudriaan, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 85.

Cu–P–Sn L. C. Glaser u. H. J. Seemann, Z. techn. Physik 7 (1926), 42 u. 90.
Cu–Pb–S K. L. Meissner, Metall u. Erz 18 (1921), 145.
Cu–Pb–Sb H. Schack, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 265; R. A. Morgen, L. G. Swenson, F. C. Nix u. E. H. Roberts, Amer. Inst. Met. Eng. Tech. Publ. Nr. **43** (1927), 1.
Cu–Pb–Sn F. Giolitti u. M. Marantonio, Gazz. chim. ital. **40** I (1910), 51; S. Briesemeister, Z. Metallk. **23** (1931), 225.
Cu–Pb–Zn N. Parravano, C. Mazetti u. Moretti, Gazz. chim. ital. **44** II (1914), 478; O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk. **21** (1929), 145 u. 190.
Cu–Pt–Sn M. Levi-Malvano, Gazz. chim. ital. **41** II (1911), 297.
Cu–S–Sn K. L. Meissner, Metall u. Erz **18** (1921), 466.
Cu–Sb–S K. L. Meissner, Metall u. Erz **18** (1921), 410.
Cu–Sb–Sn O. F. Hudson u. J. H. Darley, Journ. Inst. Met. **24** II (1920), 361; W. Bonsack, Z. Metallk. **19** (1927), 107; M. Tasaki, Memoirs Coll. Sci. (Kyoto) A **12** (1929), 227.
Cu–Sn–Zn S. L. Hoyt, Journ. Inst. Met. X **2** (1913), 235; G. Tammann u. M. Hansen, Z. anorg. u. allg. Chem. **138** (1924), 137; M. Hansen, Z. Metallk. **18** (1926), 347; P. Goerens, Z. Metallk. 18 (1926), 277; O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk. **22** (1930), 387, 405; **23** (1931), 19.
Co–Cu–Mo Dreibholz, Z. phys. Chem. **108** (1924), 1.
Co–Cu–Ni M. Waehlert, Öst. Z. Berg- u. Hüttenw. **62** (1914), 341.
Co–Fe–Ni T. Kasé, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **16** (1927), 491; H. Kühlewein, Phys. Ztschr. **31** (1930), 626.
Co–Ni–S W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 367.
Co–O–S R. Schenck u. E. Raub, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 225.
Co–Pb–S W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 365.
Cr–Cu–Mo E. Siedschlag, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 191.
Cr–Cu–Ni E. Siedschlag, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 173.
Cr–Fe–Mo F. Wever u. A. Heinzel, Mitt. K. W. I. Eisenf. Düss. **13** (1931), 193.
Cr–Fe–Ni E. C. Bain u. W. E. Griffith, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **75** (1927), 166.
Cr–Fe–Si W. Dennecke, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 178.
Cr–Mo–Ni E. Siedschlag, Z. Metallk. **17** (1925), 53.
Fe–$Fe_3C$–$Fe_3Ti$ R. Vogel, Ferrum **14** (1916/17), 179.
Fe–Mn–Ni N. Parravano, Int. Z. Metallogr. 4 (1913), 174.
Fe–Ni–P R. Vogel u. H. Baur, Arch. Eisenhüttenw. **5** (1931/32), 269.
Fe–Ni–S R. Vogel u. W. Tonn, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1929/30), 769.
Fe–P–S R. Vogel u. O. de Fries, Arch. Eisenhüttenw. 4 (1930/31), 613.
Fe–P–Si H. Hanemann u. H. Voss, C. Hütt. **31** (1927), 259.
Fe–Si–V G. Tammann u. R. Vogel, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 76.
Hg–K–Na E. Jänecke, Z. phys. Chem. **57** (1906), 507; Z. Metallk. **20** (1928), 113.
Hg–Na–Pb J. Goebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 211.
Mo–Ni–Si H. Pfautsch, Z. Metallk. **17** (1925), 48.
Mo–Ni–Sn H. Pfautsch, Z. Metallk. **17** (1925), 122.
Mo–S–Sb W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 426.
Mg–Pb–Sn A. v. Vegesack, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 367.
Mg–Si–Zn W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **15** (1923), 188; **16** (1924), 15.
Na–Pb–Sn J. Goebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 221.
Ni–O–S R. Schenck u. E. Raub, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 225.
Ni–Pb–S W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 361.
Ni–Pb–Sb W. Guertler, Forschungsarb. z. Metallk. (Berlin) (1923), H. 1.
Ni–S–Sb W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 162.
Pb–S–Sb W. Guertler u. H. Schack, Metall u. Erz **20** (1923), 427.

| | |
|---|---|
| Pb–Sb–Sn | E. Heyn u. O. Bauer, Verh. V. Beförd. d. Gewerbefleißes (Berlin), Beiheft Februar 1914; R. Loebe, Metallurgie 8 (1911), 7; R. A. Morgen, L. G. Swenson, F. C. Nix u. E. H. Roberts, Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. Nr. **43** (1927), 1. |
| Pb–Sb–Zn | G. Tammann u. O. Dahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 587. |
| Pb–Sn–Zn | M. Levi-Malvano u. O. Ceccarelli, Gazz. chim. ital. **41** II (1911), 269. |
| S–Se–Te | L. Losana, Gazz. chim. ital. **53** (1923), 396. |

## Vierstoffsysteme

| | |
|---|---|
| Ag–Au–Cu–Ni | N. Parravano, Gazz. chim. ital. **44** II (1914), 279. |
| Ag–Cu–Fe–S | W. Guertler u. E. Lüder, Metall u. Erz **21** (1924), 329. |
| Ag–Cu–Pb–S | W. Guertler u. E. Lüder, Metall u. Erz **21** (1924), 355. |
| Al–Cu–Fe–Si | A. G. C. Gwyer, H. W. L. Phillips u. L. Mann, Journ. Inst. Met. **40** (1928), 319. |
| Al–Cu–Mg–Ni | K. E. Bingham, Journ. Inst. Met. **36** (1926), 143. |
| Al–Cu–Mg–Si | M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met. **30** (1923), Nr. 2, 139. |
| Al–Mg–Si–Zn | W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **16** (1924), 15. |
| Al–Mg–Sn–Zn | W. Sander u. K. L. Meissner, Z. Metallk. **15** (1923), 180. |
| Bi–Cd–Pb–Sn | N. Parravano u. G. Sirovich, Gazz. chim. ital. **42** I (1911), 630. |
| C–Cu–Fe–Mn | F. Ostermann, Z. Metallk. **17** (1925), 278. |
| C–Fe–P–Si | O. v. Keil u. R. Mitsche, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1929/30), 149. |
| Cu–Fe–Mn–Ni | N. Parravano, Gazz. chim. ital. **42** I (1911), 630. |

# Sachverzeichnis